Lichtinduzierter Ionentransfer an Halbleiter-Elektrolyt-Grenzflächen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt
am
Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

von
Gottfried Betz
aus Blaubeuren

Berlin 1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549614_0035

Lichtinduzierter Ionentransfer an Halbleiter-Elektrolyt-Grenzflächen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt
am
Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin

von
Gottfried Betz
aus Blaubeuren

Berlin 1985

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Tributsch
2. Referent: Prof. Dr. Maarten P. Heyn
Prof. Dr. Klaus Möbius

Datum der Disputation: 21.5.1986

Zusammenfassung

Mit ionenleitenden Halbleitern ist es möglich, Ionen unter Belichtung mit einem Elektrolyten reversibel auszutauschen. Diese Photointerkalations- bzw. Photodeinterkalationsreaktionen erlauben eine in-situ Umwandlung und Speicherung von Lichtenergie in Form von elektrochemischer Energie.

Zum experimentiellen Nachweis der Energieumwandlung durch eine Photointerkalationsreaktion wurden Kristalle von Cu_3PS_4 über chemischen Transport mit Halogenen gezüchtet. Die mit Chlor und Brom gezüchteten Kristalle waren p-leitend und wiesen eine Energielücke von 2.3 (± 0.1) eV auf (direkter Übergang). Der Kupferdiffusionskoeffizient wurde bei Zimmertemperatur nach einem Relaxationsverfahren von Wiemhöfer und Rickert für die mit Chlor gezüchteten Kristalle zu $\tilde{D}_{Cu} = 8.75 \cdot 10^{-5}$ cm²/s bestimmt.

Durch die Auswahl geeigneter Gegenelektroden (Cu_2S, Cu_5FeS_4) konnte eine galvanische Zelle aufgebaut werden, die sich über die Photointerkalation von Kupfer in Cu_3PS_4 laden ließ. Es zeigte sich, daß die Energieausbeute der Zelle vor allem durch die ionischen Transportprozesse beim Entladen eingeschränkt ist. Die für die Energieumwandlung benötigte Sperrschicht stellt für den Ionenstrom bei der Entladung im Dunkeln einen hohen Widerstand dar. Anhand kinetischer Messungen konnte nachgewiesen werden, daß die Diffusion der Kupferatome in der Elektrode durch lichtinduzierte elektronische Ladungsträger beeinflußt wird.

Als eine Lösungsmöglichkeit werden dünne mikroheterogene Elektrodenstrukturen und Membrane vorgeschlagen, bei denen Lade- und Entladereaktionen an unterschiedlich dotierten Grenzflächen ablaufen können.

Zur Entwicklung solcher Membrane, die als lichtbetriebene Ionenpumpen arbeiten, wurden protonenleitende Halbleiter untersucht. An polykristallinem, n-leitendem TiO_2 (B) mit einer Energielücke von 3 eV konnte die Photodeinterkalation von Protonen nachgewiesen werden. Dünne protonenleitende Schichten konnten mit dem halbleitenden Polymer Polyfurandiylvinylen hergestellt werden, dessen Energielücke zu 1.6 eV bestimmt wurde. Als elektronische Dunkelleitfähigkeit wurden 10^{-8} S gemessen, wobei die Aktivierungsenergie 0.41 eV beträgt. Der Absorptionskoeffizient beträgt für $h\nu$ = 1.6 eV : $\alpha = 2 \cdot 10^5$ cm^{-1}. Die p-leitenden Elektroden erlauben die Photointerkalation von Protonen.

Aufgrund der bei einigen Materialien beobachteten Änderung der optischen Absorption infolge einer Photointerkalationsreaktion, wird eine Anordnung vorgestellt, mit der sich optische Information speichern und elektrisch wieder löschen läßt. Als ein Beispiel für eine solche Reaktion wird die Photointerkalation von Cu an dem p-leitenden Cu_6PS_5I ($E_g = 2.0 \pm 0.1$ eV) untersucht.

Zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurde ein Modell für Photointerkalationsreaktionen an gemischt leitenden Halbleiterelektroden entwickelt. Anhand des von W.Wagner eingeführten Enhancementfaktor für die Diffusion erklärt dieses Modell den auch an amorphen Halbleitern (a-Si, As_2Se_3) beobachteten Einfluß des Lichts auf die Bewegung von Atomen, die in das Material eindiffundieren.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1
2. EINLAGERUNGSREAKTION UND ENERGIESPEICHERUNG 3
2.1. Strukturelle Voraussetzungen 3
2.2. Prinzip der Speicherung elektrischer Energie durch Einlagerungsreaktionen 4
2.3. Thermodynamik von Interkalationselektroden 6
2.4. Ionenleitfähigkeit 9
3. HALBLEITER/ELEKTROLYT - ÜBERGÄNGE IN REGENERATIVEN PHOTOELEKTROCHEMISCHEN ZELLEN 13
3.1. Charakterisierung der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt 13
3.2. Energieumwandlung an der belichteten Grenzfläche 16
4. PRINZIPIEN VON PHOTOINTERKALATIONS- UND PHOTODEINTERKALATIONSREAKTIONEN 19
4.1. Reaktionstypen 19
4.2. Die Grenzfläche gemischt - leitender Halbleiter/Elektrolyt (Ionenleiter) 20
4.3. Der gemischt-leitende Halbleiter/Ionenleiter-Übergang unter Belichtung 25
4.4. Prinzip der Energieumwandlung und -speicherung mit Photointerkalationselektroden 27
5. EXPERIMENTE ZU ENERGIEUMWANDELNDEN UND ENERGIESPEICHERNDEN PHOTOINTERKALATIONSZELLEN 35
5.1. Kriterien für die Auswahl eines Systems 35
5.2. Photointerkalationsexperimente an Cu_3PS_4-Elektroden 35
5.2.1. Kristallstruktur von Cu_3PS_4 und Cu_3PSe_4 36
5.2.2. Kristallzucht von Cu_3PS_4 37
5.2.3. Elektrodenpräparation 40
5.2.4. (Photo)Strom-Spannungskurven in Gegenwart von Cu^+-Ionen 41
5.2.5. Spektrale Abhängigkeit des Photointerkalationsstroms 47
5.3. Energieumwandlung mittels einer Cu_xPS_4 - PIC 50
5.3.1. Auswahl und Herstellung eines Materials für die Gegenelektrode 52
5.4. Kinetik der Photointerkalationsreaktion und Phototransport 56
5.5. Diskussion der Ergebnisse 65
5.6. Andere Elektrodenmaterialien: Photointerkalation von Cu 68
5.6.1. Elektrodenmaterialien aus dem Cu, In, Se - System 68

6. EXPERIMENTE ZU LICHTINDUZIERTEN MEMBRANPROZESSEN: PHOTOINTERKALATION/PHOTODEINTERKALATION VON PROTONEN 73
6.1. Prinzip der lichtbetriebenen Ionenpumpen 73
6.2. Konzepte für die Energieumwandlung mit lichtbetriebenen Protonenpumpen 77
6.3. Lichtinduzierte Deinterkalation von Protonen an TiO_2(B)-Elektroden 79
6.3.1 Herstellung Struktur von TiO_2(B) 79
6.3.2. Probenpräparation 80
6.3.3. Photoelektrochemische Messungen 81
6.3.4. Diskussion 86
6.3.5. Ausblick auf andere oxidische Halbleiter 87
6.4. Photointerkalationsexperimente an halbleitenden Polyfurandiyl-vinylen (PFV) 89
6.4.1. Herstellung von Polyfurandiylvinylenpulver (PFV(kat)) 90
6.4.2. Probenpräparation 91
6.4.3 Photoelektrochemische Experimente an Polyfurandiylvinylen-elektroden 95
6.4.4. Experimente mit schwerem Wasser als Lösungsmittel 103
6.4.5. Experimente mit dotiertem PFV 105
6.4.6. Diskussion der Ergebnisse 108
7. PHOTOELEKTROCHROMIE (OPTISCHE INFORMATIONSSPEICHERUNG) 112
7.1. Prinzip der Speicherung optischer Informationen durch photoelektrochrome Systeme 112
7.2. Photointerkalationsexperimente an Argyroditen 113
7.2.1. Struktur und Herstellung von Cu_6PS_5I-Kristallen 113
7.2.2. Probenpräparation und experimenteller Aufbau 115
7.2.3. Experimentelle Resultate 116
8. ÜBERLEGUNGEN ZU EINEM THEORETISCHEN MODELL FÜR LICHT-INDUZIERTE IONENTRANSFERREAKTIONEN 121
8.1. Physikalische Aspekte eines mathematischen Modells der Photointerkalationsreaktion 121
8.2. Photodiffusion 126
ZUSAMMENFASSUNG 130
LITERATURVERZEICHNIS
ANHANG

Register für wichtige Abkürzungen

A,B	Wirtsgitter
a	Aktivität
α	Absorptionskoeffizient
b_i	mechanische Beweglichkeit
β	Transferkoeffizient
c_i	Konzentration der Ionen
c_M	Konzentration der reduzierten Spezies (M-atom)
$\tilde{D}$	chemischer Diffusionskoeffizient
D_{ki}	Komponentendiffusionskoeffizient
e	Elektron
E_f	Ferminiveau
pE_f^*, nE_f^*	Quasiferminiveaus
E_c, E_v	Leitungsband bzw. Valenzbandenergie
EMK	Klemmenspannung
ε	Quantenausbeute
η	elektrochemisches Potential
F	Faraday-Konstante
Φ_o	Photonenfluß
G	freie Energie
h	Loch
I	Strom
I_L	Lichtintensität
j	(Teilchen)Stromdichte
k	Boltzmannkonstante
$\varkappa$	Energieausbeute
L_n, L_p	Diffusionslängen
M	bewegliche Atome, Gastatome
μ	chem. Potential
N_{Ak}	Akzeptorenkonzentration
n	Elektronenkonzentration
n_{io}	intrinsische elektron. Ladungsträgerkonzentration
p	Löcherkonzentration
P_L	Lichtleistung
q	Elementarladung
R	allgemeine Gaskonstante
r_+, r_-	Transferraten

σ_i	ionische Leitfähigkeit
SCE	Potential der Kalomelelektrode
T	Temperatur
θ	Interkalationsgrad
τ	Lebensdauer
u_p, u_n	elektrische Beweglichkeiten
V_{ph}	Leerlaufphotospannung
V_s	Potential in der Grenzfläche
V_{so}	Barrierenhöhe
W	Ausdehnung der Raumladungszone
$\tilde{W}$	Enhancementfaktor
x,y	Stöchiometrien
z	Ortskoordinate

Index $_o$ bedeutet Gleichgewichts- bzw. Standardwerte

1. Einleitung und Problemstellung

Naturgemäß ist mit der breiten Nutzung der Solarenergie das Problem verbunden, wie die schwankend einfallende Strahlungsenergie gespeichert werden kann.

Von den chemischen Reaktionen, die eine Energiespeicherung ermöglichen, sind besonders diejenigen für die Speicherung von Sonnenenergie interessant, die nahezu reversibel geführt werden können und deren Umsatz an freier Energie ΔG dem Verbraucher und der Energiequelle leicht angepaßt werden können. Einlagerungsreaktionen bieten hierfür prinzipiell eine einzigartig flexible Klasse von chemischen Reaktionen. Sie sind definiert als Reaktionen, bei denen ein Wirtsgitter A geeigneter Struktur (Gast)-atome M aufnimmt oder austauscht.

$$xM + A \rightleftharpoons M_xA \quad (1)$$

Das Spektrum der Interkalationsverbindungen M_xA reicht von ein- bis dreidimensionalen anorganischen Festkörpern, über organische Polymere bis zu Komplexen, die die Doppelhelix der DNA mit planaren Molekülen eingehen kann /1/.

In der Praxis wird Solarenergie, wenn sie durch Solarzellen in elektrische Energie umgewandelt worden ist, meist als elektrochemische Energie in Batterien gespeichert (Bleiakkumulatoren).

Zur Realisierung von Batterien höherer Energiedichte als die des Bleiakkumulators werden seit Anfang der siebziger Jahre Einlagerungsreaktionen von Li in Schichtgitterverbindungen untersucht (Interkalationsbatterie) /2/. Für eine in - situ Umwandlung und Speicherung von Solarenergie wurde daher vorgeschlagen, das Konzept einer Interkalationsbatterie mit dem einer photoelektrochemischen Solarzelle zu verknüpfen, um somit möglicherweise energie- und materialverbrauchende Zwischenschritte von der Energieumwandlung bis zur Speicherung umgehen zu können /3/.

Ausgangspunkt für diese Überlegungen war die Tatsache, daß bei den Photosyntheseprozessen in der Natur stets lichtinduzierte Ionentransferprozesse beteiligt sind (Purpurmembran der Halobakterien, Thylakoidmembran) /4/. Lichtinduzierte Einlagerungsreaktionen könnten einen Reaktionsmechanismus darstellen, mit dem sich diese Energiespeicherprozesse technisch als Solarzellen nachahmen lassen.

Derartige Solarzellen erfordern zunächst jedoch die Entwicklung von neuartigen Halbleitermaterialien, die in der Lage sind, Ionen reversibel mit einem Elektrolyten auszutauschen. Dies ist ein maßgeblicher Gegenstand

der vorliegenden Arbeit. Zu Beginn der Untersuchungen auf diesem Gebiet stellten sich eine Reihe von grundsätzlichen Fragen. Darunter auch die Frage, ob nicht auch schon eine geringe Änderung der Stöchiometrie dieser Materialien die halbleitenden Eigenschaften zerstören könnte. Auch könnten die beweglichen Ionen in der Elektrode als Defekte wirken, die die Lebensdauer der lichtinduzierten Ladungsträger so stark verringern, daß photoelektrochemische Reaktionen gar nicht mehr möglich sind.

Aus diesen Fragen ergab sich die Problemstellung der vorliegenden Arbeit in experimenteller und theoretischer Hinsicht, deren Hauptziel somit der Nachweis der Möglichkeit einer Energieumwandlung durch lichtinduzierte Ionentransferprozesse ist.

Von einer experimentellen Untersuchung dieser Fragestellung können zudem auch Hinweise auf technisch interessante Materialien und Zellkonfigurationen erwartet werden. Es sind zwar Halbleiter/Elektrolyt-Übergänge theoretisch im Hinblick auf regenerative und brennstofferzeugende (Wasserspaltung) photoelektrochemische Solarzellen intensiv untersucht worden /5,6/, für lichtinduzierte Einlagerungsreaktionen ist jedoch bisher noch kein Modell entwickelt worden. Es sollen deshalb unter dem Aspekt der Energieumwandlung Ansätze für eine modellmäßige Beschreibung der lichtinduzierten Ionentransferreaktionen aufgestellt werden. Es ist zu erwarten, daß durch die Hinzunahme beweglicher Ionen, die für rein elektronische Ladungsträger schon kaum mehr mathematisch geschlossen zu behandelnden Photoprozesse an Halbleiter-Elektrolytgrenzflächen so komplex werden, daß nur eine näherungsweise Beschreibung von Teilaspekten dieser Reaktionen möglich ist.

Einer dieser festkörperphysikalisch interessanten Aspekte ist die Fragestellung, welchen Einfluß Licht auf die Bewegung von Ionen in einem gemisch-leitenden Halbleiter hat. Diese Phänomene könnten auch im Rahmen des photographischen Prozesses in Silberhalogeniden und der Photodotierverfahren für amorphe Halbleiter von technischer Relevanz sein /7,8/. Dabei ist zu trennen zwischen Effekten an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt und solchen im homogenen Volumen.

Da eine Reihe von Einlagerungsverbindungen elektrochrome Effekte aufweisen /9/, ergibt sich bei der Verwendung derartiger Halbleiter auch die Möglichkeit der reversiblen Speicherung optischer Information. Die Konzeption solcher Bauelemente, die für die Speicherung großer Datenmengen (CD-Platten) eingesetzt werden könnten, wird in einem eigenen Kapitel erörtert werden.

Die Untersuchungen von (lichtinduzierten) Einlagerungsreaktionen an Halbleitern könnten darüber hinaus von großer Relevanz für ein Verständnis heterogener (photo)katalytischer Reaktionsmechanismen sein, da aus der Tatsache, daß viele technisch eingesetzte Katalysatoren halbleitend sind, ein Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und den Halbleitereigenschaften vermutet werden kann /10/. Beispielsweise sind Co- und Ni-dotierte Schichtchalkogenide (MoS_2, WS_2) die bedeutendsten Hydrodesulfurierungskatalysatoren in der Petrochemie /11/. Die Tatsache, daß Reaktanden in das Gitter des Katalysators eingebaut werden können, wodurch die katalytische Aktivität beeinflußt wird, beinhaltet die Möglichkeit autokatalytischer, kooperativer Effekte, wie sie in der Biologie bei Enzym-Substrat-Wechselwirkungen beobachtet werden /12,1/.

Zunächst soll jedoch das Konzept der in-situ Lichtenergieumwandlung und -speicherung detalliert diskutiert werden, um damit die Grundlage für die Auswahl geeigneter Elektrodenmaterialien zu schaffen.

2. Einlagerungsreaktionen und Energiespeicherung

2.1. Strukturelle Voraussetzungen

Unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich die Wirtsgitter aufgrund struktureller Merkmale in drei Klassen aufteilen, wie sie in Fig.1 schematisch dargestellt sind /11/:

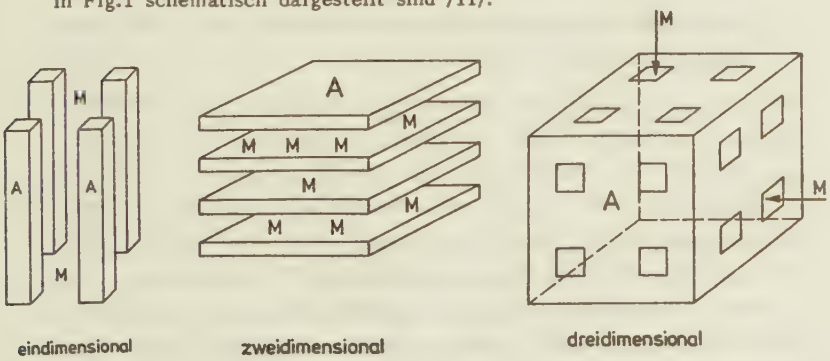


Fig.1 Strukturtypen von Wirtsgittern

- dreidimensionale Systeme mit Raumnetzgittern, die miteinander verbundene oder isolierte Kanäle von unbesetzten Gitterplätzen aufweisen. Diese unbesetzten Gitterplätze sind durch Polyederflächen verknüpft. Die Größe der einlagerbaren Atome unterliegt einer starken geometrischen Beschränkung.
- zweidimensionale Systeme, die aus elektrisch neutralen Schichteinheiten aufgebaut sind, die durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die Gastatome werden zwischen die Schichten eingebaut. Durch Änderung des Abstandes der relativ schwach gebundenen Schichten können selbst große Moleküle eingebaut werden (z.B. Pyridinmoleküle in TaS_2).
- eindimensionale Systeme, die aus linearen Ketteneinheiten mit van-der-Waals Lücken zwischen den Ketten bestehen. Hierzu gehören z.B. Verbindungen wie $NbSe_3$ oder TiS_3.
- Festkörper mit Molekülgittern, wobei hauptsächlich die organischen Leiter wie Polyazetylen $(CH)_x$, TCNQ usw. von Interesse sind.
- biologische Makromoleküle (DNA) und Membrane

Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit der Wirtsgitterelektrode lassen sich die möglichen Reaktionen in zwei Klassen unterteilen: Reaktionen mit elektrisch nichtleitenden Wirtsgittern, wie z.B. den Zeolithen, die für die Wärmeumformung und Wärmespeicherung geeignet sind /12,13/ und Reaktionen mit elektrisch leitenden Wirtsgittern, wie z.B. Graphit, Titandisulfid TiS_2 oder Polyazetylen $(CH)_x$, die die elektrochemische Einlagerung gestatten. Reaktionen der letzteren Art sind Gegenstand dieser Arbeit.

2.2. Prinzip der Speicherung elektrischer Energie durch elektrochemische Einlagerungsreaktionen

Elektrisch leitende Wirtsgitterverbindungen ermöglichen es, die Aufnahme eines neutralen Atoms M elektrochemisch zu zerlegen in die Aufnahme eines Ions M^{z+} und z Elektronen e^-. Grundsätzlich ist auch der Austausch von Anionen möglich. Er wird bei kohlenstoffhaltigen Systemen wie Graphit oder Polymeren wie (CH_x) beobachtet /14,15/. Im folgenden werden wir uns auf den Austausch von einwertigen Kationen M^+ beschränken.

Durch die Auftrennung der Interkalationsreaktion in einen ionischen und elektronischen Teil, die praktisch in einer galvanischen Zelle realisiert wird, kann die chemische Energie der Einlagerungsreaktion in elektrische Energie umgewandelt werden und umgekehrt.

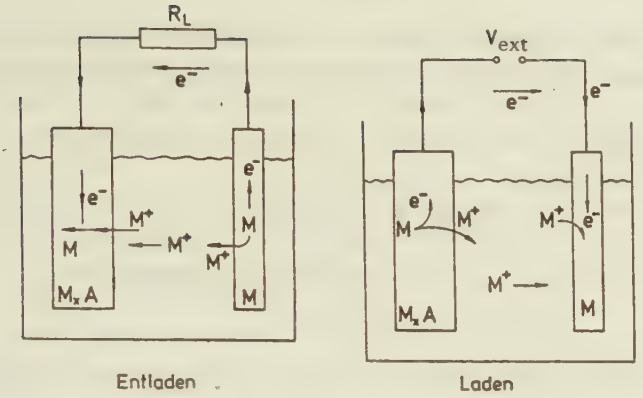


Fig.2 Galvanische Zelle mit einer (halbleitenden) Wirtsgitterelektrode M_xA und einer metallischen Gegenelektrode M

In einer solchen galvanischen Zelle, wie sie in Fig.2 bestehend aus der Wirtsgitterelektrode, dem Elektrolyten und der Gegenelektrode M dargestellt ist, werden die Ionen M^+ durch den Elektrolyten, die Elektronen über den äußeren Stromkreis transportiert. Der Elektrolyt, der fest oder flüssig sein kann, muß deshalb rein ionenleitend sein.

Da die M^+-Ionen technisch meist Metallionen sind, wird häufig eine M-Metallelektrode als Gegenelektrode verwendet. Die Gegenelektrode kann aber im allgemeinen Fall irgendeine elektrisch leitende Verbindung M_yB sein, die M^+-Ionen mit dem Elektrolyten austauscht.

Der freien Enthalpieänderung ΔG der Einlagerungsreaktion entspricht in dieser Zelle eine Klemmenspannung (EMK) V_{oc}

$$V_{oc} = -\frac{\Delta G}{F} \qquad (2)$$

wobei F die Faradaykonstante ist.

Handelt es sich bei der Einlagerungsreaktion um eine exotherme Reaktion, so ist das Potential der Wirtsgitterelektrode positiver als das Potential der M-elektrode. Schließt man den äußeren Stromkreis, so werden in diesem Fall beim Fehlen kinetischer Hemmungen M-atome unter Abgabe von Elektronen e^- als M^+ in den Elektrolyten übergehen. Während die Ionen M^+ zur Wirtsgitterelektrode A wandern, gelangen die Elektronen über den äußeren Stromkreis, wo sie Arbeit verrichten können, zur Elektrode A. Im

Innern der Wirtsgitterelektrode reduzieren die Elektronen, die durch die Grenzfläche getretenen Ionen M^+ zu Atomen, die an das Wirtsgitter gebunden sind.

Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Einlagerungsreaktion lautet als Reduktion formuliert:

$$M_xA + yM^+ + ye^- \rightarrow M_{x+y}A \qquad (3)$$

Für die Auslagerungsreaktion lautet sie als Oxidation geschrieben:

$$M_xA - ye^- - yM^+ \rightarrow M_{x-y}A \qquad (4)$$

Solche topotaktischen Reaktionen von elektrisch leitfähigen Wirtsgittern sind also interne Redoxreaktionen, die im allgemeinen nicht wie bei einer Metallelektrode an der Oberfläche, sondern im Innern der Elektrode stattfinden. Formal können die Redoxgleichgewichte geschrieben werden als

$$[M^+ + e^- \rightleftharpoons M] \qquad (5)$$

bzw.

$$[M + h^+ \rightleftharpoons M^+] \qquad (5')$$

wobei die untere Gleichung das Gleichgewicht beschreibt, wenn Löcher h^+ die vorhandenen elektronischen Ladungsträger sind.

Durch die veränderte elektrische Umgebung hat die Redoxreaktion im Innern der Elektrode selbstverständlich ein anderes Potential, wie wenn sie an einer freien Oberfläche ablaufen würde.

Damit eine interne Redoxreaktion möglich ist, muß die Wirtsgitterelektrode eine gemischte ionische und elektronische Leitfähigkeit besitzen.

Die Einlagerungsreaktion kann im Fall, daß sie reversibel ist, durch Anlegen einer äußeren Spannung V_{ext} umgekehrt werden. Solche umkehrbare Interkalationsreaktionen finden in Sekundärbatterien eine technische Anwendung. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Li/TiS_2-Batterie mit einer Energiedichte von 450 Wh/kg (etwa 20 mal größer als die eines Bleiakkumulators).

2.3. Thermodynamik von Interkalationselektroden

Da in der galvanischen Zelle von Fig.2 an den Grenzflächen im Kontakt mit dem Elektrolyten nur Ionen M^+ ausgetauscht werden, muß im thermodynamischen Gleichgewicht das elektrochemische Potential η_i der M^+-Ionen räumlich konstant sein (grad $\eta_i(z) = 0$). Es ist

$$\eta_i(z) = \mu_i(z) + qV(z) \qquad (6)$$

wobei μ_i das chemische Potential der M^+-Ionen pro Teilchen und V(z) das elektrostatische Potential und q die Elementarladung ist. Mit einem Standardpotential μ_{io} und der Ionenaktivität a_i ergibt sich für μ_i:

$$\mu_i = \mu_{io} + kT \ln a_i \qquad (7)$$

Aufgrund des internen Redoxgleichgewichtes von Gleichung (2) läßt sich das chemische Potential μ_M der M-atome in den Elektroden ausdrücken

$$\mu_M = \mu_e + \mu_i \qquad (8)$$

Die EMK der Interkalationszelle ist proportional der Differenz der Fermiveaus E_f (elektrochemisches Potential der Elektronen) der Wirtsgitterelektrode A und der Gegenelektrode B:

$$EMK = V_{oc} = \frac{1}{q}[E_f(A) - E_f(B)] = \frac{1}{q}[\mu_e(A) - qV(A) - \mu_e(B) + qV(B)]$$

da $\eta_i(A) = \eta_i(B)$: $EMK = \frac{1}{q}[E_f(A) + \eta_i(A) - E_f(B) - \eta_i(B)]$

wegen (6): $= \frac{1}{q}[\mu_e(A) + \mu_i(A) - \mu_e(B) - \mu_i(B)]$

damit: $$EMK = \frac{1}{q}[\mu_M(A) - \mu_M(B)] \qquad (9)$$

Die EMK dieser galvanischen Zelle ist somit bestimmt durch das Verhältnis der M-Aktivitäten in den beiden Elektroden ("M-Konzentrationszelle") /16/.

Das chemische Potential der Ionen und Elektronen hängt davon ab, wieviel der verfügbaren ionischen bzw. elektronischen Plätze in der Elektrode besetzt sind, dh.vom Interkalationsgrad $\theta = \frac{x}{x_{max}}$, wobei x die jeweilige und x_{max} die maximal mögliche Stöchiometrie der eingelagerten Spezies bezeichnet. Der Interkalationsgrad θ läßt sich aufspalten in einen ionischen Interkalationsgrad $\theta_i = \frac{c_i}{c_{i\,max}}$ (c_i, Ionenkonzentration), der begrenzt ist durch die Zahl der freien Gitterplätze, und einen elektronischen Interkalationsgrad $\theta_e = \frac{c_e}{c_{e\,max}}$ (c_e Elektronenkonzentration), der begrenzt ist durch die Zahl der Zustände in den Bändern.
Der elektronische Interkalationsgrad läßt sich durch die Zustandsdichte D(E) und die Fermiverteilung P(E) ausdrücken:

$$\theta_e = \frac{\int_{\mu_{eo}}^{\mu_{eo}+L} D(E)\,P(E)\,dE}{\int_{\mu_e}^{\mu_{eo}+L} D(E)\,dE}$$

wobei μ_{eo} ein Standardpotential bezeichnet (der Index o soll für den Rest des Abschnitts ein Standardzustand bezeichnen). L ist die Breite des Energiebandes. Nach Armand /16/ kann die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom Interkalationsgrad (Stöchiometrie x) dadurch abgeleitet werden, daß man für die chemischen Potentiale ansetzt:

$$\mu = \mu_o + RT \ln \frac{\text{besetzte Plätze}}{\text{freie Plätze}} \qquad \mu_o \text{ Standardpotential}$$

Damit erhält man für die Ionen

$$\mu_i = \mu_{io} + RT \ln \frac{\theta_i}{1 - \theta_i}$$

und die Elektronen

$$\mu_e = \mu_{eo} + RT \ln \frac{\theta_e}{1-\theta_e}$$

Das chemische Potential der M-atome und somit das Elektrodenpotential ergibt sich daraus nach (8) zu

$$V = V_o - \frac{kT}{q} \ln \frac{\theta_e}{1-\theta_e} \ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i}$$

Wenn entweder nur die Elektronen oder die Ionen limitierend sind, ist der Interkalationsgrad $\theta = \theta_e \gg \theta_i$ oder $\theta = \theta_i \gg \theta_e$. Wenn beide gleichzeitig limitierend sind, ist $\theta = \theta_i = \theta_e$. Zusammengefaßt läßt sich das Elektrodenpotential V angeben zu

$$V = V_o - \frac{kT}{q} n \ln \frac{\theta}{1-\theta} \qquad (9)$$

wobei n=1 falls nur entweder Elektronen oder Ionen limitierend sind und n=2, falls beide gleichzeitig limitierend sind.

Die Wechselwirkung der eingelagerten Ionen und Elektronen untereinander kann in (9) mit einer Konstanten r durch einen Enthalpieterm $r\theta$ beschrieben werden, so daß sich ergibt:

$$V = V_o + r\theta - n \frac{kT}{q} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \qquad (10)$$

2.4. Ionenleitfähigkeit

Hohe Interkalationsstromdichten setzen eine gute Ionenleitfähigkeit sowohl des Elektrolyten, wie auch der Elektroden voraus. Für die Auswahl von Interkalationselektroden ist es deshalb wichtig, an welche strukturellen und chemischen Voraussetzungen eine hohe ionische Leitfähigkeit geknüpft ist.

Die Ionenleitfähigkeit σ_i ist gegeben durch die Konzentration c_i der beweglichen Ionen M^+ und deren elektrische Beweglichkeit u_i:

$$\sigma_i = q\ c_i\ u_i \qquad (11)$$

Bewegliche Ionen sind dann vorhanden, wenn das Gitter eine Fehlordnung aufweist. In dem folgenden Abschnitt sollen Schichtgitterverbindungen, bei denen die beweglichen Ionen durch die zwischen die Schichten eingelagerten Fremdatome gegeben sind, von der Betrachtung ausgeklammert bleiben. Die Fehlordnung bestehe darin, daß von ihren regulären Gitterplätzen entfernte Atome Leerstellen bilden. Diese Atome können sich dann an der Kristalloberfläche (Schottky-Fehlordnung) oder auf Zwischengitterplätzen (Frenkel-Fehlordnung) befinden.

Bei mäßig guten Ionenleitern ist die Konzentration c_i der beweglichen Ionen stark temperaturabhängig

$$c_i = B\ c_o\ \exp(-E_d/2kT)$$

wobei E_d die Energie für die Bildung eines Defektpaares ist; c_o ist die Konzentration der regulären Gitterplätze und B ein Entropiefaktor, der von der Kristallstruktur und dem Defekttyp abhängt /17/.

Da die Wechselwirkungsenergie zwischen den Kationen hauptsächlich coulombscher Natur ist, erfordert eine Erhöhung der Ionenkonzentration im Falle mehrwertiger Kationen mehr Energie als im Fall einwertiger Kationen, so daß als bewegliche Spezies einwertige Kationen bevorzugt auftreten.

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindungen besonders hoher ionischer Leitfähigkeit zeigt, daß bei diesen Verbindungen dem einzelnen Ion eine große Anzahl unbesetzter Plätze zur Verfügung steht, zwischen denen es thermisch aktivierte Sprünge ausführt /18/.

Günstig ist es, wenn die für die Sprungprozesse zur Verfügung stehenden Gitterplätze energetisch möglichst äquivalent sind /17/.

Bei den Superionenleitern sind nahezu alle Kationen bei Raumtemperatur beweglich. Ihre thermisch aktivierte Bewegung kann beschrieben werden durch ein Modell, bei dem die Ionen innerhalb eines Potentialwalles um ihren Gitterplatz oszillieren, aus dem sie durch Zufuhr von Aktivierungsenergie E auf einen freien Platz springen können. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit u_i ergibt sich damit zu

$$u_i = A/T \exp(-E/kT)$$

wobei $A = C a^2 q \gamma / k$. γ ist die Vibrationsfrequenz der Ionen innerhalb des Potentialwalles, a der Abstand benachbarter Potentialwälle in der Richtung der Ionenbewegung und C eine Konstante, die einen Entropiefaktor und einen Term enthält, der von der Kristallstruktur abhängt.

Während eines Platzwechsels befindet sich das Ion in einem Übergangszustand, der sich energetisch möglichst wenig von dem Ausgangszustand unterscheiden sollte. Nach Armstrong et al. ist das dann der Fall, wenn sich die Koordination des Ions in den beiden Zuständen nicht ändert /17/. Da bei 6- bis 8-facher Koordination des Ions Lücken gleicher Koordination nicht auftreten, haben die Ionen in guten Ionenleitern tetradrische und niedrigere Koordination.

Aufgrund ihrer kleinen Radien sind in zahlreichen Verbindungen Protonen H^+ und Alkalimetallinonen wie Li^+, Na^+ und K^+ bewegliche Ionen. Trotz ihrer verhältnismäßig großen Ionenradien bilden auch Silber und Kupfer Verbindungen hoher ionischer Leitfähigkeit. Aufgrund der unvollständigen Abschirmung ihrer Kernladung durch die d-Elektronen können sie ihre Umgebung leicht polarisieren und so teilweise kovalente Bindungen eingehen, die eine tetraedrische bzw. niedrigere Koordination stabilisieren /18/. Dazu bedarf es allerdings auch leicht polarisierbarer Anionen wie I^{2-}, S^{2-}, Se^{2-} und Cl^- bzw. Br^- im Fall von Kupfer.

Ein elektrisches Feld der Feldstärke E reduziert die Energiebarriere für den Sprung um den Betrag eEa, wenn der Platzwechsel in Feldrichtung erfolgt, andernfalls wird die Barriere um den Betrag erhöht. Daraus resultiert makroskopisch bei Anlegen einer elektrischen Spannung an den Ionenleiter eine Ionenwanderung in Richtung des elektrischen Feldes.

Die Tabelle in Fig.3 gibt einen kleinen Überblick über die ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten verschiedener Stoffe.

Verbindung	Ion	Leitfähigkeit (bei T) [Ω^{-1} cm^{-1}]		Referenz
Cu_2S	Cu^+	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	(60 °C)	H.Richert, H.D.Wiemhofer (1983) /20/
Ag_4RbI_5	Ag^+	0,2	(20 °C)	B.B. Owens, G. Argne (1967) /21/
β-Alumina	Na^+	$140 \cdot 10^{-4}$	(25 °C)	M.S.Wittingham, R.A. Huggins (1971) /22/
$H_3Mo_{12}PO_{40}$ $29H_2O$	H^+	$2 \cdot 10^{-1}$	(25 °C)	H.D.Kreuer (1982)/23/
$HUO_2(IO_6)$ $4H_2O$	H+	$7 \cdot 10^{-3}$	(25 °C)	H.D.Kreuer (1982)/23/

Fig.3 Tabelle ionischer Leitfähigkeiten verschiedener Elektroden und Elektrolyten

2.4. Grundlegende phänomenologische Beziehungen für den Ionentransport

Die mikroskopischen Sprungprozesse aufgrund eines Konzentrationsgradienten ergeben makroskopisch eine Teilchendiffusion der Stromdichte j.

In der linearen Transporttheorie werden die Stromdichten j_n als Gradienten von verallgemeinerten Potentialen X_i angesetzt:

$$j_n = L_{nm} \text{ grad } X_{im}$$

wobei über m summiert wird.

Die Matrix L_{nm} der Onsagerschen Transportkoeffizienten hat im allgemeinen nichtdiagonale Glieder, wodurch eine Kopplung zwischen den Strömen beschrieben wird. Im Fall der Diffusion einwertiger Kationen M^+ ist das elektrochemische Potential η_i der Ionen das entsprechende verallgemeinerte Potential, so daß die Ionenstromdichte j_i ist

$$j_i = -\sigma i/q^2 \text{ grad } \eta_i$$

$$= -\sigma i/q^2 \text{ grad}[\mu_i(z)+qV(z)]$$

Da $\sigma_i = q\, c_i\, u_i$, ergibt sich

$$j_i = -c_i\, u_i/q \text{ grad } (\mu_i + qV) \qquad (12)$$

Mit der Umrechnung:

$$\frac{1}{f}\frac{d}{dz}\ln f(z) = \frac{d\ln f}{d\ln z}\frac{d}{dz}$$

und (4) ergibt sich für den eindimensionalen Fall:

$$j_i = -\frac{kTu_i}{q}\left(\frac{d\ln a_i}{d\ln c_i}\frac{dc_i}{dz} + q\frac{dV}{dz}\right) \qquad (13)$$

Der Transportkoeffizient kTu_i/q ist gemäß der Einsteinbeziehung der Komponentendiffusionskoeffizient D_{ki} der Ionen:

$$D_{ki} = kTu_i/q \quad \text{(Einsteinbeziehung)} \qquad (14)$$

Vom Diffusionskoeffizienten D_{ki} zu unterscheiden ist der chemische Diffusionskoeffizient $\tilde{D}_i$, wie er sich aus dem 1.Fickschen Gesetz ergibt:

$$j_i = -\tilde{D}_i \operatorname{grad} c_i \qquad (15)$$

Die beiden Diffusionskoeffizienten sind durch den von C.Wagner eingeführten Enhancementfaktor $\tilde{W}$ miteinander verknüpft /25/.

$$\tilde{D}_i = \tilde{W} D_{ki} \qquad (16)$$

$\tilde{W}$ beschreibt die Wechselwirkung der diffundierenden Spezies (M^+-Ionen, M-Atome) mit dem starren Gitter und den übrigen diffundierenden Teilchen. Wenn $V(z) = 0$, ist W gleich dem thermodynamischen Faktor

$$\frac{d\ln a_i}{d\ln c_i}.$$

In der Literatur über Interkalationsprozesse wird diese Wechselwirkung meist mit dem Enhancementfaktor $\widetilde{W}$ beschrieben und nicht mit nicht-diagonalen Transportkoeffizienten L_{nm}, was eine äquivalente Beschreibung ist.

Der Enhancementfaktor hat für die Behandlung lichtinduzierter Einlagerungsreaktionen eine wichtige Bedeutung, da diese gerade auf der Kopplung von ionischen und elektronischen Prozessen beruhen.

3. Halbleiter/Elektrolyt - Übergänge in regenerativen photoelektrochemischen Zellen

Im folgenden Kapitel sollen anhand der länger erforschten Halbleiter/Elektrolytübergänge in regenerativen photoelektrochemischen Zellen einige grundlegende Begriffe und Zusammenhänge erläutert werden, die auch für das Verständnis des lichtinduzierten Ionentransfer wichtig sind.

Eine regenerative photoelektrochemische Zelle soll wie die technisch schon eingesetzten Festkörpersolarzellen zur Stromgewinnung aus Sonnenlicht dienen. Im Gegensatz zur Festkörpersolarzelle steht die Halbleiterelektrode nicht im Kontakt mit einem anderen Festkörper unterschiedlicher Austrittsarbeit, sondern die Kontaktbildung erfolgt elektrochemisch über ein Redoxpaar z.B. I_2/I_2^-, das in einem Lösungsmittel (Wasser) gelöst ist.

3.1. Charakterisierung der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt

Im Gegensatz zur Metallelektrode ist die Halbleiterelektrode durch zwei prinzipielle Unterschiede gekennzeichnet, zum einen durch die um Größenordnungen geringere Konzentration an freien elektronischen Ladungsträgern, zum anderen durch die Tatsache, daß es zwei verschiedene Sorten von beweglichen elektronischen Ladungsträgern gibt, nämlich Elektronen e^- im Leitungsband und Löcher h^+ im Valenzband, die durch eine Energielücke E_g energetisch getrennt sind. Die geringe Ladungsträgerkonzentration bewirkt, daß ein Potentialgradient nicht wie bei der Metallelektrode durch Ladungen an der Oberfläche abgeschirmt wird, sondern sich ins Innere des Halbleiters erstreckt (Raumladungszone SCR).

Der Potentialabfall findet an der Metallelektrode über die Helmholtzschicht HL im Elektrolyten statt. Im Realfall können Ladungen auf Oberflächenzuständen zu einem Potentialabfall auch in der Helmholtzschicht der Halbleiterelektrode führen /26/.

Der Stromtransport im Elektrolyten wird vom Redoxpaar getragen. Der Widerstand der Halbleiterelektrode sollte möglichst klein sein, damit der dort bei Stromtransport auftretende Spannungsabfall klein bleibt. Da die Ladungsdichte im Halbleiter klein ist, sollte die Beweglichkeit der Ladungsträger im Halbleiter möglichst groß sein.

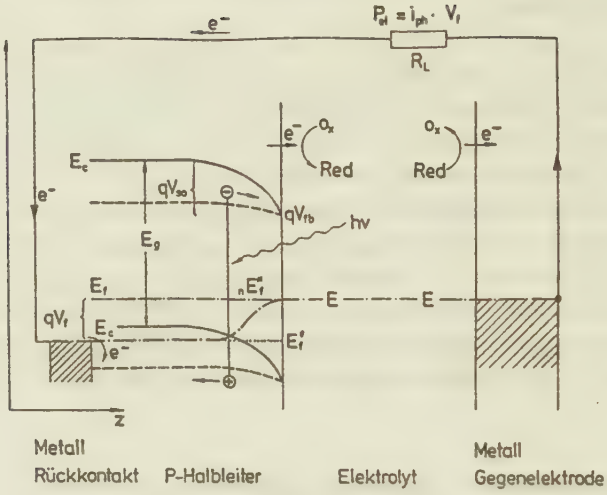


Fig.4 Energieschema einer regenerativen photoelektrochemischen Zelle mit einer p-leitenden Halbleiterelektrode, einem ohmschen Rückkontakt und einer metallischen Gegenelektrode. Eingezeichnet sind die Lage der Energiebänder (E_c, E_v) und des Ferminiveaus E_f im Dunkeln (——) und unter Belichtung (---). $_nE_f^*$ ist das in 3.2. diskutierte Quasiferminiveau der Elektronen.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird für die weitere Erörterung ein Halbleitermaterial angenommen, das durch Einbringen geeigneter Akzeptoren der Konzentration N_{Ak} p-leitend dotiert wurde. Die Halbleiterelektrode befindet sich, wie in Fig.4 dargestellt, im Kontakt mit einem Redoxpaar, mit dem sie elektronische Ladungsträger austauschen kann. Das Redoxpotential E des Paares ist über die Nernstsche Gleichung abhängig von der Konzentration der oxidierten c_{ox} und der reduzierten Spezies c_{red} des Elektrolyten.

$$E = E_o + kT \ln c_{ox}/c_{red}, \quad E_o \text{ Standardpotential} \qquad (17)$$

E ist das elektrochemische Potential der Elektronen im Elektrolyten. Da über beide Phasengrenzen der elektrochemischen Zelle von Fig.4 Elektronen ausgetauscht werden, sind im Gleichgewicht das Ferminiveau der Halbleiterelektrode und das Ferminiveau der metallischen Gegenelektrode mit dem

Redoxpotential E des Elektrolyten ausgeglichen. Das sich ausbildende Kontaktpotential (Potentialbarriere der Höhe V_{so}) ist durch die Differenz zwischen der Austrittsarbeit W des Halbleiters und dem Redoxpotential E in der Lösung gegeben. Dabei ordnet man nach Lohmann der Normalwasserstoffelektrode eine Austrittsarbeit von 4.48 eV zu /27/.
Es ist

$$V_{so} = W_A - E + 4.48\ eV \qquad (18)$$

wenn E auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen ist.

In Fig.4 ist die Ausbildung einer Verarmungsschicht angenommen, wie sie für die Lichtenergieumwandlung erforderlich ist. Das elektrische Feld -grad V_s der Raumladung äußert sich in einer Verbiegung von Valenz- und Leitungsband.

Nach dem Schottky-modell für den abrupten Übergang ist die Ausdehnung W der Raumladungszone gegeben durch

$$W = \left[\frac{2\varepsilon (V_{so} + V_{ex})}{\varepsilon_o N_{Ak}} \right]^{1/2} \qquad (19)$$

wobei ε Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials und V_{ex} das angelegte Potential ist. Das Flachbandpotential $V_{fb} = E - V_{so}$ ist dasjenige Elektrodenpotential, bei dem die Bandverbiegung rückgängig gemacht ist.

Da im Dunkeln bei Energielücken $E_g >> kT$ thermisch nur wenige Minoritätsladungsträger angeregt sind, findet der Ladungsaustausch mit dem Elektrolyten über die Majoritätsladungsträger statt, d.h. im Fall von Fig.4 über die Löcher im Valenzband.

Im Fall, daß keine Zustände in der verbotenen Zone (Energielücke) vorhanden sind, können daher nur anodische Ströme fließen und zwar in dem Potentialbereich, in dem die Löcher an die Oberfläche gelangen können (Durchlaßbereich). Kathodische Ströme fließen erst dann, wenn das Elektrodenpotential negativer als Durchbruchspannung ist (Sperrbereich) und Elektronen in der entstandenen Inversionsschicht für die Reduktion zur Verfügung stehen.

3.2. Energieumwandlung an der belichteten Grenzfläche

Wird die Halbleiterelektrode mit Licht der Photonenenergie $h\nu > E_g$ und einer Intensität I_o belichtet, so werden abhängig von dem Absorptionskoeffizienten Elektron/Loch-Paare mit einer Generationsrate g(z) erzeugt

$$g(z) = I_o \alpha \exp(-\alpha z) \qquad (20)$$

Die in der Raumladungszone erzeugten Ladungsträger werden durch das dort herrschende elektrische Feld getrennt. Die außerhalb der SCR erzeugten Minoritätsladungsträger müssen erst durch Diffusion in die Raumladungszone gelangen. Die hierfür bestimmte Größe ist die Diffusionslänge $L_n = (D_n \tau)^{1/2}$ der Minoritätsladungsträger (τ Lebensdauer der Minoritätsträger, D_n Diffusionskonstante der Minoritätsträger), die durch Rekombinationsprozesse an Verunreinigungen im Halbleitermaterial stark beeinflußt wird. Ein hoher Absorptionskoeffizient α bewirkt, daß nur wenige Photonen außerhalb der Raumladungszone absorbiert werden und somit geringere Diffusionslängen nicht so stark ins Gewicht fallen.

Die Trennung der lichtinduzierten Ladungsträger im inneren elektrischen Feld ergibt eine zwischen Rückkontakt der Halbleiterelektrode und der Gegenelektrode meßbare Photospannung V_{ph}, wie es in Fig.7 dargestellt ist. V_{ph} soll die Leerlaufphotospannung bezeichnen, während V_f die Photospannung für $I \neq 0$ kennzeichnet.

Besonders anschaulich lassen sich die unter Belichtung geänderten Ladungsträgerkonzentrationen in der belichteten Halbleiterelektrode durch Einführung von Quasiferminiveaus ${}_pE^*_f$, ${}_nE^*_f$ für Löcher und Elektronen beschreiben /28/.

$$nE^*_f = E_f + kT \ln \frac{n^*}{n_o}$$

n^* Ladungsträgerdichte (Elektronen) unter Belichtung

n_o Ladungsträgerdichte (Elektronen) im Dunkeln

Da $p^* >> p_o$ ist, stimmt das Quasiferminiveau der Löcher ${}_nE^*_f$ mit dem Ferminiveau E_f überein. Es genügt also das Quasiferminiveau der Minoritätsträger zu betrachten.

Im Beispiel des p-Leiters (Fig.7) wird ${}_pE^*_f$ im stromlosen Fall maximal auf dem Wert des Redoxpotentials an der Phasengrenze festgehalten, wäh-

rend sich E_f im Innern der Elektrode durch positive Aufladung verschiebt. Die Triebkraft der Photoreaktion (Photospannung) ist die Differenz des Quasiferminiveaus für Majoritätsträger außerhalb der Raumladungszone und des Quasiferminiveaus für Minoritätsträger an der Oberfläche. Die obere Grenze für die Photospannung ist durch die Kontaktspannung, d.h. die Bandverbiegung V_{so} im Dunkeln gegeben. Denn das durch die Ladungstrennung sich aufbauende Gegenfeld reduziert die Bandverbiegung, bis sie maximal praktisch Null ist (Flachbandsituation). In der Flachbandsituation, die bei stark verunreinigten Halbleitern auch bei hohen Intensitäten nicht erreicht wird, ist wegen des fehlenden elektrischen Feldes praktisch keine Ladungstrennung mehr möglich. Der Photostrom in Abhängigkeit von der Lichtintensität erreicht seine Sättigung.

Die Löcherkonzentration an der Oberfläche, die beim ideal sperrenden Halbleiter Null sein sollte, bewirkt beim realen Halbleiter/Elektrolytkontakt einen Leckstrom, der die Leerlaufspannung verringert. Denn die Leerlaufphotospannung ist die lichtinduzierte Verschiebung desjenigen Elektrodenpotentials, für das der Gesamtstrom Null ist.

Wird der äußere Stromkreis geschlossen, gelangen die Majoritätsträger an den Übergang Rückkontakt/Halbleiterelektrode, der ein nicht-sperrendes ohmsches Verhalten haben muß. Dazu sollte im Halbleiter eine Anreicherungsschicht von Majoritätsträger ausgebildet sein. D.h. der aufgebrachte Metallkontakt muß im Falle eines p-leitenden Halbleitermaterials eine größere Austrittsarbeit wie der Halbleiter haben.

Die Photostromquantenausbeute ϵ ist definiert als das Verhältnis der Zahl, der in den äußeren Stromkreis gelangenden Elektronen zu der Zahl, der auf die Grenzfläche einfallenden Photonen. Die Höhe der Quantenausbeute ist hauptsächlich durch Rekombinationsprozesse bestimmt, die als direkte Band-Band-Rekombination oder unter Beteiligung von Störstellen und Defekten erfolgen können. Im ersten Fall rekombiniert ein freies Elektron des Leitungsbandes mit einem freien Loch aus dem Valenzband in einem einzigen Rekombinationsakt. Bei den Prozessen der zweiten Art rekombinieren freie Elektronen mit Löchern, die an Störstellen oder Defekte gebunden sind und ebenso freie Löcher mit gebundenen Elektronen. Neben der Volumenrekombination spielt in elektrochemischen Zellen die Oberflächenrekombination über Oberflächenzustände in der Halbleiter/Elektrolytphasengrenzfläche eine wichtige Rolle.

Die (solare) Energieausbeute $\varkappa$ ist definiert als das Verhältnis der gewonnenen elektrischen Leistung P_{el} zur einfallenden (solaren) Lichtleistung P_L:

$$\varkappa = \frac{P_{el}}{P_L} = \frac{V_f \, i_{ph}}{P_L} \qquad (21)$$

Die solare Energieausbeute hängt davon ab, welche Energielücke E_g der Halbleiter hat. Der optimale Wert für E_g liegt bei 1.5 eV.

$\varkappa$ bezieht sich nur auf den Energiewandler; wird das Speichersystem miteinbezogen, verringert sich $\varkappa$ um den Faktor des Wirkungsgrades des Speichers. Systeme mit einer in-situ Energiespeicherung haben daher immer kleinere Wirkungsgrade als die reinen regenerativen Systeme ohne Speicherung.

Die photoelektrochemischen Zellen sind wegen der einfachen Kontaktbildung technisch interessant. Ein großes noch zu lösendes Problem stellt die bei den meisten der bisher untersuchten Materialien festgestellte (Photo)-korrosion der Halbleiterelektrode dar.

4. Prinzipien von Photointerkalations- und Photodeinterkalationsreaktionen

In diesem Kapitel soll untersucht werden, wie Ionentransferreaktionen an Halbleiter/Elektrolyt-Grenzflächen möglich sind, um damit die Voraussetzungen für eine Lichtenergieumwandlung zu klären. Dazu wird ein vorläufiges Modell für lichtinduzierte Einlagerungsreaktionen entwickelt, das auch Anhaltspunkt für die Interpretation der Ergebnisse des experimentellen Teils sein soll.

4.1. Reaktionstypen

Wenn elektronische Ladungsträger im starren Gitter optisch angeregt werden, ist die Wechselwirkung des Lichts mit den beweglichen Ionen rein elektrischer Natur und kann durch interne elektrische Felder beschrieben werden. Es ist evident, daß diese Wechselwirkung bei polaronartigen Anregungen, wo das angeregte Elektron (bzw. Loch) im Gitter eingefangen und stark an die Phononen gekoppelt ist, nicht mehr nur eine rein elektrische ist, sondern auch über Phononen erfolgt. Polaronartige Anregungen werden bei halbleitenden Polymeren wie Polyazetylen oder Polythiophen beschrieben /29/.

Während bei den eben erwähnten Fällen stets durch das Licht primär mehr oder weniger frei bewegliche elektronische Ladungsträger angeregt sind, kann grundsätzlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß leicht bewegliche Ionen wie Protonen direkt optisch angeregt werden. So ist für die Behandlung der Protonenleitfähigkeit in Festkörpern mit Wasserstoffbrückenbindungen ein Bändermodell vorgeschlagen worden, das in Analogie zu dem Bänderschema für Elektronen auch für optische Anregungen von Protonen benutzt werden könnte. Für Wasser als Protonenleiter beträgt die berechnete Energielücke zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand 0.01 eV /30/.

Je nachdem, ob Elektronen $e^-_{h\nu}$ oder Löcher $h^+_{h\nu}$ die optisch angeregten Minoritätsladungsträger sind, beobachtet man nach (3) und (4) eine Einlagerung (Photointerkalation) oder Auslagerung (Photodeinterkalation) von Kationen als Photoreaktion. Da aber auch Anionen mit dem Elektrolyten ausgetauscht werden, ergeben sich aus dem Leitungstyp des Halbleiters und dem Vorzeichen der Ionenladung vier Typen von lichtinduzierten Ionentransferprozessen (Fig.5).

	n	P
Kation	Photodeinterkalation	Photointerkalation
Anion	Photointerkalation	Photodeinterkalation

Fig.5 Einteilung der Reaktionstypen nach dem Leitungstyp der Wirtsgitter

So ist z.B. bei einem p-Leiter, bei dem unter Belichtung eine Reduktion stattfindet, eine Photointerkalation von Kationen, wie auch eine Photodeinterkalation von Anionen möglich und auch beobachtet worden /31/.

Die Photodeinterkalationsreaktion ist von der Photokorrosionsreaktion, bei der die Elektrode unter Belichtung auch Ionen an den Elektrolyten abgibt, dadurch zu unterscheiden, daß die Wirtsgitterelektrode bzw. ein starres Untergitter von ihr, bei der Photodeinterkalationsreaktion selbst unverändert bleibt. Dadurch ist eher die Möglichkeit der Reversibilität gegeben.

4.2. Die Grenzfläche gemischt - leitender Halbleiter/Elektrolyt (Ionenleiter)

In den folgenden Abschnitten soll die Diskussion auf die Photointerkalation von Kationen M^+ in eine gemischt p-leitende Halbleiterelektrode M_xA beschränkt sein. Dabei wird angenommen, daß die Kationen M^+ in der Elektrode M_xA mit niedriger Aktivierungsenergie Sprünge zwischen mehreren freien Plätzen ausführen können, wodurch die ionische Leitfähigkeit gegeben sein soll. Die Konzentration der beweglichen Ionen in der Halbleiterelektrode betrage c_i (die Aktivität a_i). Die positiven Ladungen der Ionen werden kompensiert durch ein starres Anionen (A^-)-Untergitter.

Die p-Dotierung soll durch ebenfalls unbewegliche Akzeptoren A_k^- gegeben sein. Im Volumen der Elektrode soll ein Dotierungsgleichgewicht gemäß (5) vorliegen

$$[M + h^+ \rightleftharpoons M^+] \qquad (5')$$

Die Halbleiterelektrode stehe im Kontakt mit einem M^+-Ionenleiter (Elektrolyt) der Ionenaktivität a_{iel}.

Entstehung einer Verarmungsschicht durch Ionenaustausch

Die Frage ist, durch welchen für diese Grenzfläche spezifischen Mechanismus sich ein elektrisches Feld in der Grenzfläche ausbilden kann, das zur Ladungstrennung und damit zum Aufbau einer Photospannung erforderlich ist.

Im Gegensatz zu der in 3.2. betrachteten Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche, kann hier das elektrische Feld in die Grenzfläche nicht durch den Austausch elektronischer Ladungsträger, sondern nur durch den Austausch von M^+-Ionen mit dem Elektrolyten gebildet werden. Dabei sehen wir ab von den anderen Ursachen der Bildung einer Raumladungszone, wie geladene Oberflächenzustände oder dem Unterschied in der Energie, ein Ion im Volumen der Elektrode oder nahe der Oberfläche auf einen Zwischengitterplatz zu bringen /32/. Diese Mechanismen spielen praktisch eine wichtige Rolle, sind aber nicht notwendigerweise mit der Halbleiter/Ionenleiter-Grenzfläche verknüpft, um damit eine prinzipielle Realisierbarkeit von lichtinduzierten Einlagerungsreaktionen nachweisen zu können.

Während bei der regenerativen Solarzelle die Bandverbiegung im Halbleiter durch den Austausch von Elektronen gegeben ist, ist sie hier bedingt durch den Ausgleich des elektrochemischen Potentials η_i der M^+-Ionen an der Grenzfläche, wie es in Fig.6 gezeigt ist.

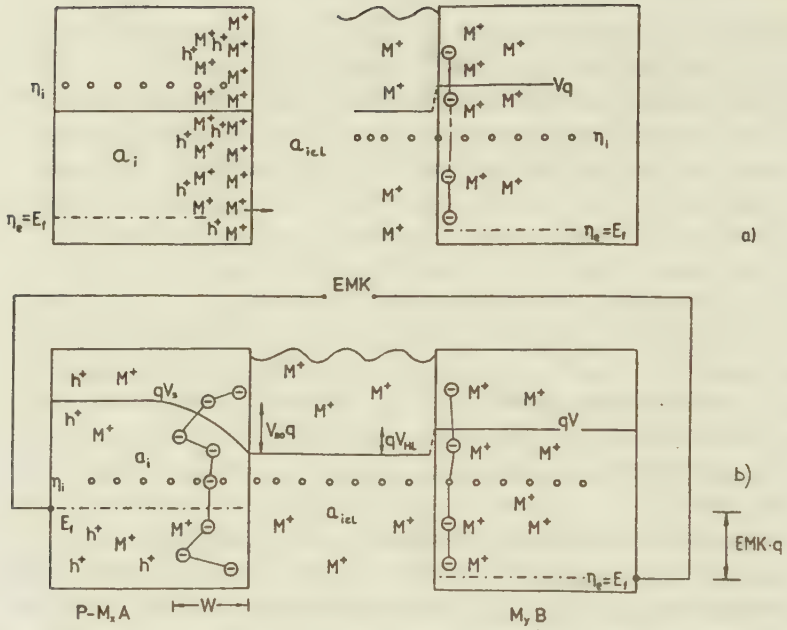


Fig.6 Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in einer gemischtleitenden Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche, a) vor Kontakt von p-M_xA mit dem Elektrolyten, b) nach dem Kontakt des Halbleiters mit dem Elektrolyten. Θ-Θ-Θ bezeichnet die unbewegliche negative Raumladung A^-, A_k^- im Halbleiter bzw. die Oberflächenladung im Metall

Für die Kontakspannung V_{so} gilt demnach:

$$kT \ln a_i + V_{so} = kT \ln a_{iel} + V_{el}$$

$$V_{so} = -kT \ln \frac{a_i}{a_{iel}} \qquad (22)$$

Das Galvanipotential V_{el} im Elektrolyten ist dabei Null gesetzt und der Potentialabfall in der Helmholtzschicht vernachlässigt worden. Die Kontaktspannung und damit die maximal zu erwartende Photospannung würden sich andernfalls um den Betrag des Potentialabfalles V_{Hl} in der Helmholtzschicht verringern, wenn sich die Halbleiteroberfläche p-M_xA in dieser Hinsicht nicht ideal verhält. An der metallischen Gegenelektrode fällt dagegen das gesamte Potential in der Helmholtzschicht ab.

Die Beziehung (22) für die ionenaustauschende Grenzfläche entspricht der über (17) abgeleiteten Beziehung (18) für die elektronenaustauschende Grenzfläche.

Die Potentialbarriere V_{so} ist das aus der Membranelektrochemie bekannte Donnan-Potential, wobei hier im Fall der idealen Halbleiteroberfläche das gesamte Donnan-Potential in der Raumladungszone des Halbleiters abfällt.

Für die Bildung einer Barriere V_{so} muß in diesem Modell vorausgesetzt werden, daß der Halbleiter M_xA M^+-Ionen an den Elektrolyten abgeben kann.

Im Fall, daß das chemische Potential μ_i in der Elektrode nur durch die Konfigurationsentropie bestimmt ist, ist V_{so} eine explizite Funktion des ionischen Interkalationsgrades θ_i:

$$V_{so} = -kT \ln \frac{\theta_i \, c_{i\,max}}{a_{iel}}$$

Nach (22) muß die maximale Photospannung V_{ph}, deren Betrag gleich der Barrierenhöhe $|V_{so}|$ werden kann, mit zunehmender Konzentration der beweglichen Ionen M^+ in der Elektrode größer werden, was für die Energieumwandlung mittels Photointerkalationsreaktionen vorteilhaft ist.

Die Photodeinterkalationsreaktion wird begünstigt durch eine niedrige M^+-Konzentration in der Elektrode und eine hohe Konzentration von M^+-Ionen im Elektrolyten. Dieser Effekt ermöglicht den aktiven Transport von M^+-Ionen durch Membrane, an deren entgegengesetzten Oberflächen Photointerkalations- bzw. Photodeinterkalationsreaktionen ablaufen, da die treibende Kraft ums so größer wird, je größer der Konzentrationsunterschied der Ionen in den beiden Elektrolyten ist (siehe 6.1). Im Prinzip handelt es sich hierbei um einen kooperativen Mechanismus zwischen Wirtsgitter und Ionen, der über das elektrische Feld in der Grenzfläche vermittelt wird. Allerdings ist die Frage offen, inwieweit die anhand einer Gleichgewichtsbetrachtung gewonnene Abhängigkeit noch in der Nichtgleichgewichtssituation eines lichtinduzierten Ionentransports gültig ist.

Feldverteilung und Ladungsträgerkonzentrationen

Die Berechnung der Feldverteilung und der Ladungsdichten der Löcher p(z) und der Ionenkonzentration in der Elektrode $c_i(z)$ wird dadurch erschwert, daß sowohl Löcher und Ionen mit Beweglichkeiten u_p und u_i an der Ausbildung der Raumladungszone beteiligt sind. Die von Schottky entwickelte traditionelle Theorie der Verarmungszone von Halbleitern mit ortsfesten Donatoren und Akzeptoren läßt sich hier nicht unmittelbar anwenden. In dieser Theorie wird die Feldverteilung aus der Kompensation von elektronischen Diffusions- und Driftströmen und der Poissongleichung berechnet /32/.

Aufgrund des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts müssen aber auch hier ionische und elektronische Ströme in der Grenzfläche unabhängig voneinander Null sein. Dadurch ergibt sich im eindimensionalen Fall

$$j_h = 0: \qquad pu_p \frac{dV_s}{dz} + u_p kT \frac{dV_s}{dz} = 0 \qquad (23)$$

$$j_i = 0: \qquad qc_i \frac{dV_s}{dz} + u_i kT \frac{dc_i}{dz} = 0 \qquad (24)$$

Die entsprechende Poissongleichung lautet:

$$\frac{d^2 V_s}{dz} = - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} q (c_i - c_i^o + p - p^o), \qquad (25)$$

ε Dielektrizitätskonstante von M_{x_A}

wobei die Randbedingungen lauten:

$z = 0$: $V_s = 0$; $c_i(0)$; $p(0)$

$z \to \infty$: $V_s = V_{so} + V_{ex}$, $c_i(\infty) = c_i^o$, $p(\infty) = p^o = N_{Ak^-}$

V_{ex} bezeichnet ein etwaiges von außen angelegtes Potential

Die M^+-Ionen bzw. M-atome können je nach der Lage ihrer Energieniveaus E_M relativ zum Ferminiveau E_f als Donator oder Akzeptorzustände wirken, wie es durch das Redoxgleichgewicht (5) beschrieben ist. Damit sind p und c_i nicht mehr unabhängig und eine der Gleichungen (23) bzw. (24) ist überflüssig.

Dadurch, daß sich $E_f - E_M$ infolge der Bandverbiegung ändert, ist c_i über (25) und (23) bzw. (24) hinaus explizit abhängig von der Potentialverteillung $V_s(z)$. Diese Abhängigkeit kann durch eine Verteilungsfunktion beschrieben werden /32/:

$$\exp \frac{I}{kT} (\mu_e - q\, V_s(z) - E_M) = \frac{c_i}{N_V} \exp \frac{I}{kT} \qquad (25)$$

wobei N_V die Zustandsdichte im Valenzband von M_xA bezeichnet und $I=E_M - E_V$ die Ionisierungsenergie des M-atoms.

Gleichung (26) eingesetzt in (25) ergibt mit (23) bzw. (24) eine Bestimmungsgleichung für p und $V_s(z)$, die allerdings nur numerisch gelöst werden kann.

Wenn die Zustände E_M weit oberhalb der Valenzbandkante liegen ($E_M - E_f >> V_{so}$), wird ihre Besetzung durch die Potentialverteilung $V_s(z)$ nicht beeinflußt; sie sind stets ionisiert. Dann schirmen Ionen und Löcher unabhängig voneinander das elektrische Feld in der Grenzfläche ab. In der Näherung der völlig verarmten Schicht /32/ erhält man für die Ausdehnung W der Raumladungszone:

$$W = \left(\frac{2\varepsilon (V_{so} + V_{ex})}{\varepsilon_o (N_{Ak} + c_i^o)}\right)^{1/2} \qquad (27)$$

Eine Erhöhung der Konzentration c_i^o beweglicher Ionen bewirkt also im gleichen Maße wie eine Erhöhung der Löcherkonzentration eine Verringerung der Ausdehnung der Raumladungszone.

Wenn die Zustände E_M sehr dicht an der Valenzbandkante liegen ($E_M - E_V \approx kT$), sind sie besetzt und die Abschirmung geschieht hauptsächlich durch die Löcher.

Zusammenfassend ist hiermit gezeigt, daß sich an einem gemischt-leitenden Halbleiter/Elektrolyt-Übergang allein durch Ionenaustausch eine Verarmungszone ausbilden kann mit einer Barriere V_{so}, die zur Lichtenergieumwandlung genutzt werden kann.

4.3. Der gemischt-leitende Halbleiter/Ionenleiter-Übergang unter Belichtung

In Fig.7a) ist die Photointerkalationsreaktion von Kationen M^+ für eine p-leitende Halbleiterelektrode M_xA nach der Reaktionsgleichung

$$M_xA + yM^+ + y\, e^-_{h\nu} \rightarrow M_{x+y}A \qquad (28)$$

dargestellt. Das elektrische Feld in der Raumladungszone hat sich ausgebildet durch Abgabe von Ionen M^+ an den Elektrolyten.

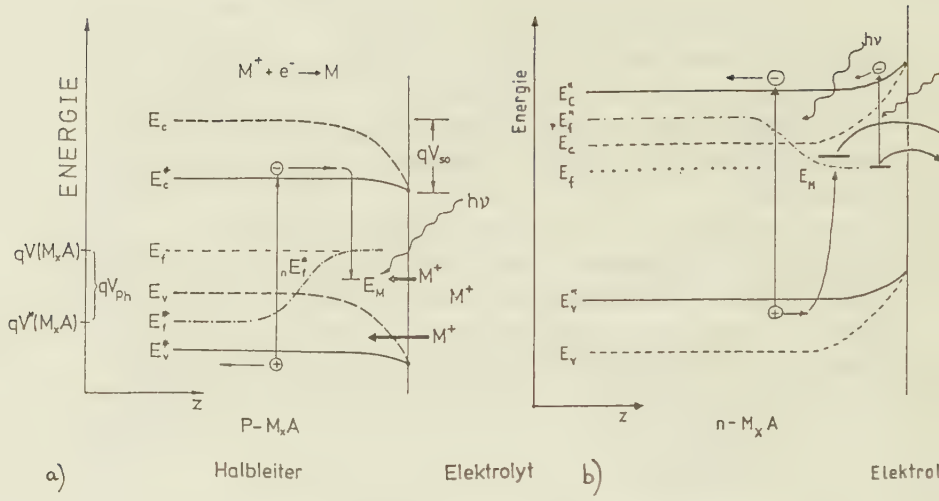


Fig.7 a) Photointerkalation von M^+ b) Photodeinterkalation von M^+

Fig.7b) zeigt schematisch die Photodeinterkalationsreaktion für eine n-leitende Elektrode nach der Reaktion

$$M_xA + y\,h^+_{h\nu} \rightarrow M_{x-y}A + yM^+ \qquad (29)$$

Die entsprechende Bandverbiegung stellt sich durch Aufnahme von Ionen aus dem Elektrolyten ein.

Eine Anregung von Elektronen kann auch aus Zuständen E_M erfolgen, die durch die Einlagerung von M-atomen erst geschaffen wurden. Eine solche Anregung führt bei einer Bandverbiegung wie in Fig.7b) zu einer Auslagerung von M^+-Ionen. Die Photoreaktionen (28) und (29) können als Einfangreaktionen lichtinduzierter Minoritätsladungsträger durch bewegliche Zentren M^+ bzw. M aufgefaßt werden.

Im Fall des p-Leiters, wie er in Fig.7a) dargestellt ist, entsteht unter Belichtung durch die Trennung von Elektronen und Löcher im elektrischen Feld der Raumladungszone eine positive Photospannung V_{ph} (Bandverbiegung wird rückgängig gemacht).

Die Zustände E_M werden besetzt wie es dem Verlauf des Quasiferminiveaus ${}_nE_f^*$ entspricht, wobei sich nach (28) c_i erniedrigt. Dadurch tritt eine Umverteilung auch der beweglichen Ionen in der Raumladungszone auf. Es können jedoch erst dann Ionen aus dem Elektrolyten in die Elektrode nachfließen, wenn der äußere Stromkreis geschlossen wird. Dann findet

durch die Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche ein Transfer von M^+-Ionen statt, die nachfolgend in der Elektrode reduziert werden.

Die Löcher gelangen zum Rückkontakt, wo sie durch Elektronen des äußeren Stromkreises neutralisiert werden. Aus der belichteten Zone diffundieren die M-atome in das unbelichtete Volumen der Elektrode. Dort müssen die Elektronen auf energetisch tiefer liegende Zustände relaxieren, die unbesetzt sind. Während der Photointerkalationsreaktion müssen M^+-Ionen aus dem Elektrolyten in die Zone, wo sie reduziert werden und M-atome aus dieser Reduktionszone in das Volumen der Elektrode transportiert werden. Diese ionischen Transportprozesse in der Halbleiterelektrode limitieren die Interkalationsrate. Sie werden, wie der experimentelle Teil dieser Arbeit zeigen wird, durch das elektrische Feld in der Raumladungszone und damit auch durch lichterzeugte Ladungsträger beeinflußt.

4.4. Prinzip der Energieumwandlung und -speicherung mit Photointerkalationselektroden

Funktionsweise einer Photointerkalationszelle

Ionentransfer und Reduktion erhöhen den Interkalationsgrad von einem Wert θ_o auf den Wert θ wodurch sich die freie Energie der Elektrode um einen Betrag ΔG vergrößert, der durch Armands Formel (10) gegeben ist.

$$\Delta G/F = - kT \ln \frac{(1 - \theta_o)\,\theta}{(1 - \theta)\,\theta_o} + r\,(\theta - \theta_o)$$

Dieser Zuwachs an freier Energie wird bei der Interkalationsbatterie durch Anlegen einer äußeren Spannung aufgebracht.

Die in-situ Energieumwandlung und -speicherung über eine lichtinduzierte Ionenransferreaktion beruht darauf, daß die äußere Spannung durch die in der Grenzfläche bei Belichtung entstehende Photospannung ersetzt wird. Dies kann in eienr Photointerkalationszelle (PIC) erfolgen, wie sie schematisch in Fig.8 mit der Halbleiterelektrode p-M_xA, dem M^+-ionenleitenden Elektrolyten und der Gegenelektrode M_yB dargestellt ist.

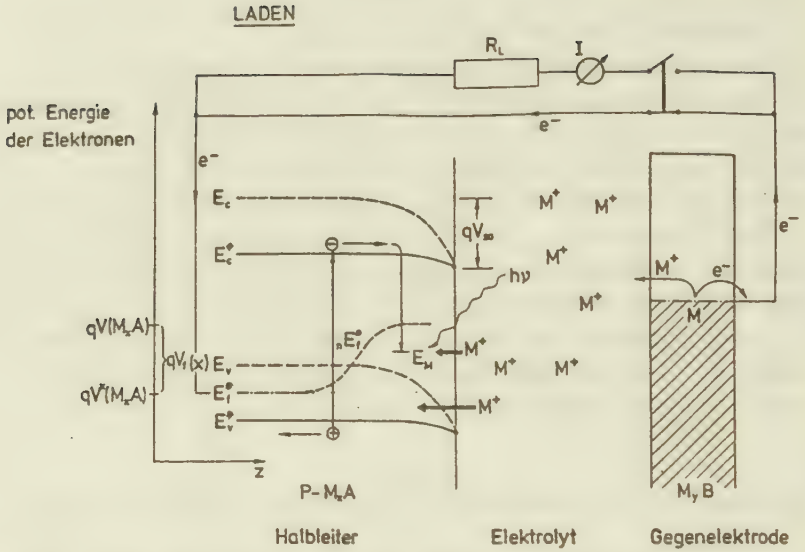


Fig.8a) Ladevorgang einer PIC mit der internen Reduktion von M^+ durch lichtinduzierte e^-. Die gestrichelte Linien (---) geben den Potentialverlauf im Dunkeln wieder.

Während der äußere Kreis kurzgeschlossen ist, wird die Zelle durch Photointerkalation geladen. Durch den Kurzschluß im äußeren Kreis fällt die Photospannung V_{ph} hauptsächlich über das Gebiet ab, wo die Redoxreaktionen und der Ionentransport erfolgen.

Durch die Aufnahme von M-atomen, nach (28) ändert sich das Potential der Halbleiterelektrode gemäß Armands Formel. Dies ist in Fig.9 dargestellt (gepunktete Kurve).

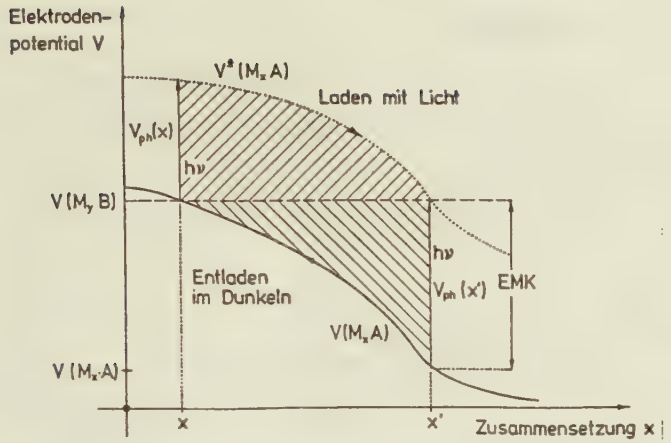


Fig.9 Potential-Zusammensetzungskurve V(x) mit einem (Photo)lade-Entladezyklus. Das Potential der Gegenelektrode $V(M_yB)$ ist hier als konstant angenommen.

Das Potential der belichteten Elektrode $V^*(M_xA)$ wird infolge der Erhöhung von x negativer; das der Gegenelektrode wird positiver, da y entsprechend den Molverhältnissen der Elektroden kleiner wird, wenn sich x erhöht. Die Gegenelektrode muß so gewählt werden, daß im geladenen Zustand der Zelle ihr Potential $V(M_yB)$ positiver ist, wie das Potential $V(M_xA)$ der Halbleiterelektrode.

Die Aufladephase der Zelle durch die Photointerkalationsreaktion ist im Idealfall (Vernachlässigung von Spannungsabfällen an inneren Widerständen) dann beendet, wenn gilt:

$$V^*(M_{x'}A) = V(M_{y'}B)$$

$$V(M_{x'}A) + V_{ph}(x') = V(M_{y'}B) \qquad (30)$$

Daraus ist ersichtlich, daß die maximal erreichbare EMK einer Photointerkalationszelle nach Beendigung des Ladevorganges $-V_{ph}(x')$ ist. Die Photospannung ist eine Funktion der Stöchiometrie x, da die Barrierenhöhe V_{so} und damit auch die Ausdehnung der Raumladungszone W gemäß (22) vom Interkalationsgrad θ abhängen.

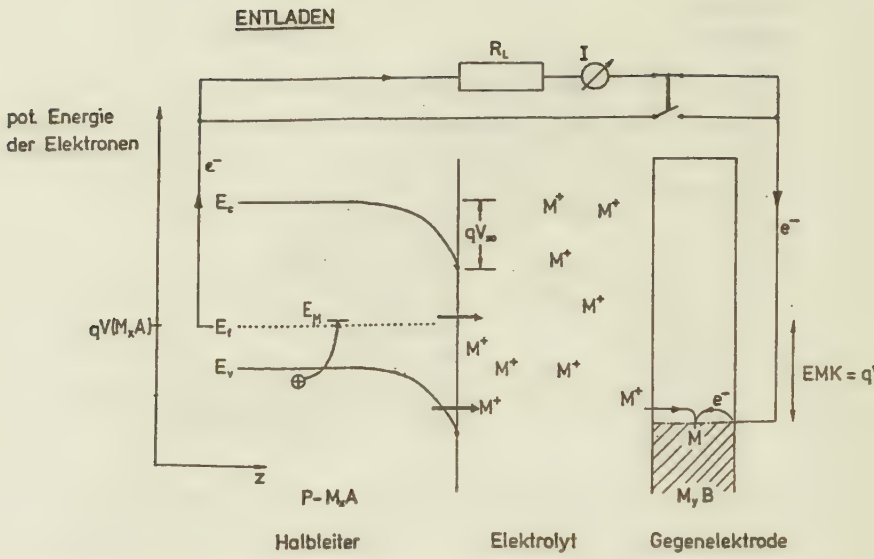


Fig.8b) Entladevorgang einer PIC, bei dem die zuvor umgewandelte und gespeicherte Energie in R1 verbraucht wird. Die EMK der PIC ist maximal $-V_{ph}(x')$.

Die Zelle wird ohne Licht wie eine konventionelle Interkalationsbatterie entladen (durchgezogene Linie in Fig.9), wobei in der Halbleiterelektrode M zu M^+ oxidiert wird, und als M^+-Ion in den Elektrolyten übertritt.

Die schraffierte Fläche in Fig.9 ist proportional der umgewandelten und gespeicherten Energie.

Energieausbeute einer PIC

Die Energieausbeute $\varkappa_{PIC}$ einer Photointerkalationssolarzelle (PIC) (Fig.8) ist gegeben durch

$$\varkappa_{PIC} = \frac{W_{el}}{P_L \, T_l} \qquad (31)$$

Dabei ist W_{el} die unter Last ($I \neq 0$) der Zelle entnommene elektrische Energie

$$W_{el} = qF \int_{\theta_o}^{\theta} V(I, \theta) \, d\theta$$

Da der erreichbare Interkalationsgrad θ bestimmt ist durch die Photospannung V_{ph}, gilt: $\theta = \theta(V_{ph})$.
Die zur Verfügung stehende Zellspannung $(V(I, \theta)$ ändert sich je nach Entladestrom I wegen des Innenwiderstandes der Zelle. Daher erhält man je nach Last unterschiedliche Entladekurven $V(\theta)$ bzw. $V(x)$. P_L ist die während der Ladephase einfallende (solare) Lichtleistung und T_l die Ladezeit. T_l ist bestimmt durch den Kurzschlußstrom $I_s(t)$. Es ist:

$$\int_0^{T_l} I_s(t)\, dt = q\,(\theta - \theta_o)\, c_{Mmax}\, Vo, \quad Vo \text{ Volumen der Elektrode}$$

$$= \int_0^{T_l} \Phi_o \cdot \varepsilon\ (t)dt \quad \text{(für monochromatische Einstrahlung } \Phi_o)$$

Die Quantenausbeute ε für die Photointerkalation und damit auch I_s sind, bedingt durch die zeitliche Änderung der Stöchiometrie, eine explizite Funktion der Zeit.

Änderung der Grenzfläche durch Interkalation

Die Änderung des Elektrodenpotentials $\Delta V(M_xA)$ kann nach (8) in einen elektronischen und einen ionischen Anteil aufgespalten werden:

$$\Delta\mu_M = \Delta\mu_i + \Delta\mu_e$$

Die Frage ist, welche Auswirkungen die beiden Anteile auf den Mechanismus der Photointerkalation je haben. Es gibt im Rahmen einer Erklärung durch das Bändermodell drei Möglichkeiten, wie sich eine Änderung des Elektrodenpotentials auf die Lage der elektronischen Energiebänder auswirkt. Diese drei Möglichkeiten sind in Fig.10 veranschaulicht.

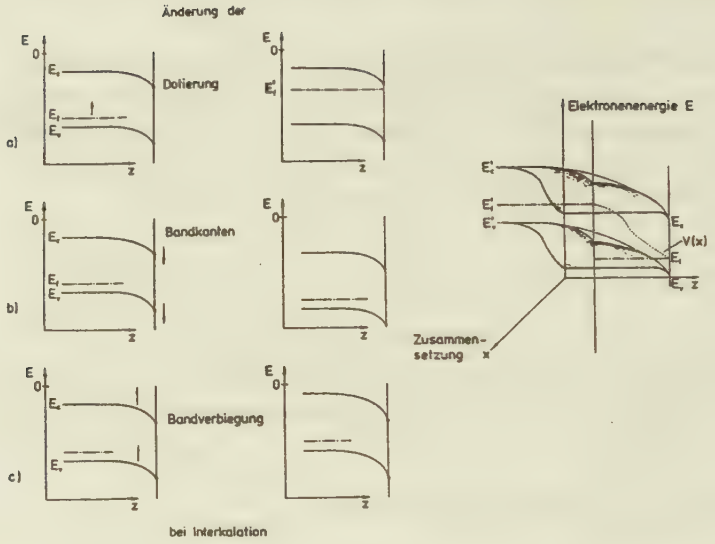


Fig.10 Veränderungen des Elektronenenergieschemas durch Interkalation. Dreidimensionale Darstellung und Projektionen auf die (Energie, z) - Ebene

Dabei wird davon ausgegangen, daß sich die Bandstruktur und Energielücke infolge der Interkalation nicht ändert.

Im ersten Fall (a) geschieht die Änderung $\Delta\mu_M$ durch eine Änderung $\Delta\mu_e$. Das bedeutet, daß sich im Volumen der Elektrode der Abstand des Fermiveaus von den Bändern ändert (Dotierung), was wiederum gleichbedeutend ist mit einer Änderung der Leitfähigkeit der Elektrode. In diesem Fall wäre der Potentialbereich der PIC sehr eingeschränkt, da beispielsweise durch eine Potentialänderung von 0.5 V p-dotierter Halbleiter mit einer Energielücke von 1.0 eV intrinsisch werden würde.

Wenn sich die Lage des Ferminiveaus relativ zu den Bändern nur geringfügig ändert, bedeutet eine Änderung des Elektrodenpotentials eine Änderung der Aufladung der Elektrode. Das ist dann möglich, wenn die zusätzlich eingebrachten M-atome zwar ionisiert sind, aber die entsprechenden Elektronen sich in lokalisierten Zuständen befinden, wo sie keinen Beitrag zur elektronischen Leitfähigkeit liefern. Die Zustände müssen energetisch sehr dicht liegen, damit sich die Lage des Ferminiveaus nur wenig ändert. Dann ist die Folge der geänderten Ionenaktivität $\Delta\mu_i$ eine Änderung des elektrischen Feldes in der Grenzfläche, dadurch daß sich die elektroche-

mischen Potentiale η_i ausgleichen. Die Änderung des Elektrodenpotentials V kann über die Raumladungszone (b) oder über die Helmholtzschicht (c) erfolgen. Im Fall (b) ändert sich dabei das Photopotential V_{ph}; bei einem p-Leiter muß es durch Interkalation von M zunehmen, bei einem n-Leiter abnehmen.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß Yacobi et al. M_xZrS_2 und M_xHfS_2 (M= Cu, Fe; $0<x\geq 0{,}22$) untersucht haben, ohne freie Ladungsträgerabsorption zu sehen. Bei x=0,22 hatte sich die Absorptionskante ($\alpha \hat{=} 1.5 \cdot 10^3$) jedoch von Cu_xZrS_2 von 1.94 eV zu 1.4 eV verschoben, bei Cu_xHfS_2 war es bei x=0.1 eine Verschiebung von 2.24 eV zu 1.76 eV /34/. Dies deutet darauf hin, daß sich als Folge der Interkalation von Cu neue elektronische Zustände bilden, die zwar einen Beitrag zur optischen Absorption liefern, aber nicht voll zur Leitfähigkeit beitragen.

Im Fall von (c) verschieben sich die Bandkanten, da die Ladung der Elektrolytionen von Gegenladungen an der Oberfläche kompensiert wird. Die Photospannung ist dadurch unter sonst gleichen Bedingungen kleiner als im Fall (b). Alle drei Fälle können mehr oder weniger parallel auftreten. Dies ist in einer dreidimensionalen Darstellung in Fig.10 dargestellt, wo als weitere Achse die Stöchiometrie x zum herkömmlichen Bänderschema hinzukommt. Die Potential-Zusammensetzungs-Kurve ergibt sich als Projektion der Ferminiveaufläche auf die Energie-x-ebene.

Andere Typen von PIC's

Ganz symmetrisch zu der diskutierten Photointerkalationszelle würde eine auf einer Photodeinterkalationsreaktion beruhende Zelle funktionieren. Schließlich könnten beide Elektroden in einer gemeinsamen Zelle zu einer Struktur p-Halbleiter/Elektrolyt/n-Halbleiter vereint werden, wo an beiden Grenzflächen Lichtenergieumwandlung stattfinden könnte. Dadurch sind höhere Photospannungen zu erzielen /3/.

Am Rande sei auf die passiven Photointerkalationszellen hingewiesen, bei denen durch eine anodische Photoreaktion eine Interkalationsreaktion an einer metallischen Gegenelektrode angetrieben wird. Die Bandverbiegung an der Photoanode wird von dem Redoxpaar M^+/M^{2+} erzeugt. Die Halbzelle mit dem Redoxpaar und der Photoanode ist durch eine nur für M^+-Ionen permeable Membran von der Halbzelle für die M^+-Interkalation abgetrennt.

Für die Entladung der Zelle befindet sich in der ersten Hälbzelle eine Gegenelektrode, an der M^{2+}-Ionen zu M^{+}-Ionen reduziert werden /34/.

Da in dieser Zelle die Energieumwandlung nicht unmittelbar durch einen lichtinduzierten Ionentransfer erfolgt, soll in dieser Arbeit nicht weiter auf diese Möglichkeit eingegangen werden.

5. Experimente zu energieumwandelnden und energiespeichernden Photointerkalationszellen

5.1. Kriterien für die Auswahl eines Systems

Die einzulagernde Spezies muß eine möglichst hohe Beweglichkeit im Wirtsgitter haben. Hierfür kämen Wasserstoff, Alkaliatome wie Li, Na, K, Silber und Kupfer in Frage. Auf die Wasserstoffeinlagerung in halbleitende Verbindungen wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

Da die Alkaliatome eine kleine Ionisierungsenergie haben und damit auch im Wirtsgitter als ionisierte Störstellen vorliegen werden, ist anzunehmen, daß sie für Photointerkalationsreaktionen nur eine schmale Variation der Stöchiometrie x zulassen.

Als besonders geeignet erweist sich der lichtinduzierte Einbau von Silber und Kupfer, wobei die Photointerkalation von Kupfer für eine etwaige technologische Anwendung interessanter erscheint.

Das ideale Wirtsgitter sollte ein starres Gitter bilden, in dem sich die Gastatome bewegen können und das die Ladungsträger für die Redoxreaktionen zur Verfügung stellt.

Schichtgitterverbindungen sind für die Aufnahme auch großer Moleküle geeignet. Die Aufweitung der Schichten infolge der Interkalation stellt jedoch ein Problem dar /35/.

Eine größere Stabilität lassen dreidimensional vernetzte Wirtsgitter erwarten, deren Hohlräume ein System von Kanälen für die Einlagerung von Gastatomen bilden. In solchen Kanälen können sich auch ein Teil der Kationen bewegen, aus denen das Wirtsgitter selbst besteht, sodaß der starre Rahmen für die Ionenaustauschreaktionen von dem Anionen- und einem Teil des Kationenuntergitters gebildet wird. Die Unterscheidung zwischen Wirtsgitter und austauschbaren Gastatomen ist bei solchen Systemen hinfällig. Entscheidend ist die reversible Änderung der Zusammensetzung x durch lichtinduzierten Ionenaustausch.

5.2. Photointerkalationsexperimente an Cu_3PS_4-Elektroden

Kupfersulfid (Cu_2S) weist von den bisher untersuchten Kupferverbindungen den größten chemischen Diffusionskoeffizienten ($D_{Cu} = 8 \cdot 10^{-2}$ cm²/s) auf, der nur um eine Größenordnung kleiner ist als der von Ag in Ag_2S /36/. Cu_2S ist jedoch ein entarteter Halbleiter (E_g = 1.8 eV, p-Metall), der daher für die Photointerkalation nicht geeignet ist /37/.

Der erste Ansatz war deshalb, nach Kupfer-Schwefel-Verbingungen zu suchen, die halbleitend waren und die in 2.4. aufgeführten Eigenschaften für eine hohe ionische Leitfähigkeit aufwiesen.

Kupferthiophosphide (Cu_3PS_4, Cu_3PSe_4) sind bereits in photoelektrochemischen Experimenten untersucht worden. Die Energielücke beträgt für Cu_3PS_4 2.3 eV /38/.

5.2.1. Kristallstruktur von Cu_3PS_4 und Cu_3PSe_4

Cu_3PS_4 und Cu_3PSe_4 haben die Enargitstruktur, die von einer verzerrten Wurtzitstruktur abgeleitet werden kann, wobei die Zinkatome wechselweise von Phosphor- und Kupferatome ersetzt sind (Fig.11) /39/.

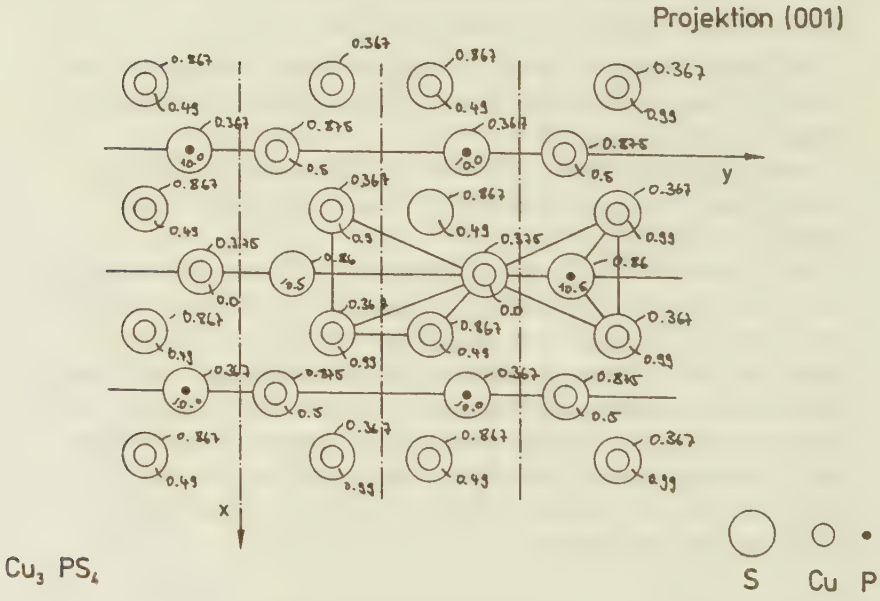


Fig.11a) (001)-Projektion der Enargitstruktur von Cu_3PS_4. Eingetragen sind die relativen Höhen der Atome. Die Gitterkonstanten betragen a = 6.46 Å, b = 7.43 Å, c = 6.18 Å

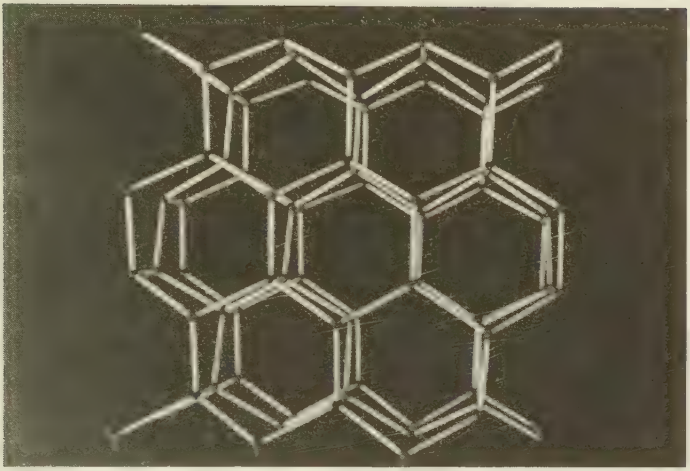


Fig.11 b) Räumliches Modell der Enargitstruktur (rot: P, gelb: S, schwarz: Cu)

Die Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten Cu_3PS_4. Pro Elementarzelle gibt es 16 tetraedrische Leerstellen, von denen 8 nahezu ideal und 8 verzerrt koordiniert sind und 4 unbesetzte oktaedrische Leerstellen.

Da eine Elementarzelle zwei Formeleinheiten Cu_3PS_4 enthält, stehen je drei Kupferatomen acht tetraedrische Leerstellen zur Verfügung, die nach 2.4. für aktivierte Sprungprozesse am vorteilhaftesten sind.

Fig.11 b) zeigt die Photographie eines Modells der Kristallstruktur. Erkennbar ist das von den Oktaederlücken gebildete Kanalsystem.

5.2.2. Kristallzucht von Cu_3PS_4

Die Verbindung wurde aus den Elementen in evakuierten abgeschmolzenen Quarzampullen (Restdruck: 10^{-6} mb) bei 600 °C 5 Tage synthetisiert. Das Kupfer (Johnson-Matthey, 99,999%) wurde zuvor im Wasserstoffstrom bei 1100°C reduziert. Schwefel wurde durch Sublimation gereinigt. Der rote Phosphor (Halbleiterqualität, Fa.Hoechst) wurde keiner Vorreinigung unterzogen. Während der Synthese befanden sich die Elemente in getrennten Schiffchen, wodurch ein weiterer Reinigungseffekt erzielt wurde.

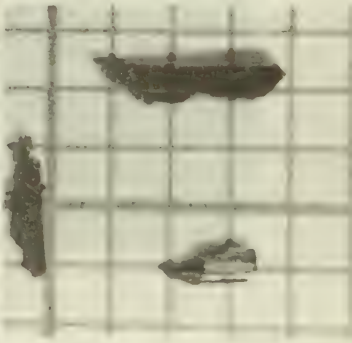
Als Zuchtverfahren für Kristalle wurden chemische Transportreaktionen ausgewählt. Dabei wird der pulverisierten Ausgangsverbindung ein Transportmittel zugegeben, das am heißen Ende der Ampulle mit der Ausgangsverbindung zu einem gasförmigen Produkt reagiert. Das gasförmige Reaktionsprodukt

strömt zum kalten Ende der Ampulle, wo sich unter Abspaltung des Transportmittels Kristalle bilden /40/.

Kristallzuchtversuche wurden mit NH_4Cl, $PSCl_3$, Br_2, I_2 und ICl_3 als Transportmittel durchgeführt.

Die Ampullen hatten einen Durchmesser von 22mm und waren 100mm lang.

a



b)

c)

Fig.12 Cu_3PS_4-Kristalle a) mit Brom als Transportmittel gezüchtet b) mit CuCl als Transportmittel gezüchtet c) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Cu_3PS_4-Kristalle (CuCl-Transport)

Fig.12 zeigt die Morphologie einiger mit diesen Transportverfahren gezüchteten Kristalle. In morphologischer Hinsicht lieferte der Br_2-Transport die besten Ergebnisse (Fig.12a). Allerdings zeigten diese Kristalle keinen Photoeffekt.

Von insgesamt etwa 200 montierten Kristallen zeigten nur etwa 20 brauchbare Photoeffekte. Die besten Photoeffekte wurden mit Kristallen erzielt, die mit einer Zugabe von CuCl im Verhältnis Cu_3PS_4 : CuCl = 99:1 als Transportmittel gezüchtet wurden. Die Kristallzucht wurde in einem Zweizonenofen durchgeführt. Die Temperatur der Nährzone wurde konstant auf 630°C gehalten; die Wachstumszone wurde 20 Tage lang innerhalb einer Stunde zwischen 650°C und 850°C zykliert. Durch dieses Verfahren wurden gelbe Nadeln mit einer durchschnittlichen Abmessung von 1 x $3mm^2$ (Fig.12b) erhalten. Zugleich mit der Bildung der Cu_3PS_4-Kristallite wurde die Bildung von Argyroditen beobachtet, wie sie von Fiechter et al. beschrieben wurden /41/.

Eine Analyse mit der Mikrosonde ergab die Stöchiometrie Cu_3PS_4. Sämtliche Cu_3PS_4-Kristalle waren unabhängig vom Transportmittel mit Aluminium verunreinigt. Bei den mit CuCl hergestellten Kristallen betrug die Konzentration der Al-atome 1,3 Atomprozent. Die Quelle dieser Verunreinigung konnte nicht ausgemacht werden.

Die mit einem Seebeckeffekt-Gerät (GCA, Solid State Measurements) geprüfte p-Leitfähigkeit der Kristallite kann dadurch erklärt werden, daß S^{2-} Einheiten teilweise durch Halogenionen Cl^-, Br^- ersetzt wurden, die Akzeptorcharakter haben.

Wegen der geringen Größe der Kristalle war es nicht möglich, deren elektrische Leitfähigkeit über die Vierspitzenmethode zu bestimmen. Ein mit CuCl gezüchteter, relativ großer Kristall wurde zu einem 1,2 x 0,3 x $0,5mm^3$ großen Quader mittels Diamantpaste geschliffen. Dazu wurde der Kristall mehrmals in Kunstharz (Acryfix) eingebettet und durch Aceton wieder herausgelöst. Mit Leitplatin wurden zwei Kontakte an die Stirnseiten des Quaders angebracht. Es wurde an der Probe eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-1}$ $(Ohmcm)^{-1}$ gemessen. Da die Platinkontakte ionenblockierend sind ist die gemessene Leitfähigkeit die elektronische Leitfähigkeit der Kristalle. Hindia und Valov geben für Cu_3PS_4-Kristalle, die mittels Gastransport durch Jod hergestellt wurden, eine Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ $(Ohmcm)^{-1}$ an /42/. Marzik et al finden für die über Jodtransport und Bromtransport hergestellten Kristalle eine Leitfähigkeit von 1 $(Ohmcm)^{-1}$ und eine Löcherbeweglichkeit von 30 $cm^2/Vsec$.

Der Einbau von Halogenatomen durch den chemischen Transport hat zur Folge, daß gemäß 2.3 die Beweglichkeit der Cu^+-Ionen vergrößert wird. Dies wurde von Arribart et al. an Cu_3VS_4-Kristallen beobachtet /43/.

Bei Erwärmen der Cu_3PS_4-Kristalle ergab sich eine Verfärbung der Kristalle von gold-gelb nach hellrot bei einer Temperatur von 120°C. Für diese Farbänderung kann ein Phasenübergang verantwortlich sein, der zur Änderung der Bandstruktur führt. Leider erweist sich die Aufnahme eines Phasendiagramms für dieses System als sehr schwierig /44/.

5.2.3. Elektrodenpräparation

Die Kristallite wurden nachdem ihre Oberflächen mit Diamantpaste (1µ) plan poliert worden waren, ohne weitere chemische Behandlung kontaktiert. Dazu wurde als Rückkontakt eine 500 Å dicke Goldschicht aufgedampft. Der Kristallit wurde dann mittels Silberepoxyd (Scotchcast 3M 105) auf den Messingkern eines Vespelzylinders montiert, der von einem Zylinder aus Vespel zur elektrischen Isolation umgeben war (Fig.13). Der überstehende Messingzylinder wurde mit Silikonkautschuk (Wacker Chemie A 33) isoliert. Der Elektrodenhalter wurde mit einer Pyrexverschraubung in der Glaszelle fixiert.

Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, sind alle Experimente bei Zimmertemperatur durchgeführt worden.

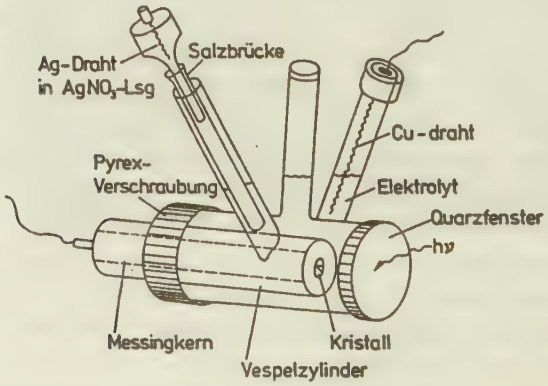


Fig.13 Elektrochemische Zelle mit Pyrexverschraubung und Elektrodenhalter

5.2.4. (Photo)Strom-Spannungskurven in Gegenwart von Cu^+-Ionen

Um die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ als Konkurrenzreaktion zur Einlagerungsreaktion auszuschließen, mußte ein Elektrolyt verwendet werden, in dem Cu^+-Ionen allein stabil sein können. Da Cu^+-Ionen in Wasser symproportionieren, scheidet Wasser als Elektrolyt aus, sodaß die Experimente in organischen Elektrolyten durchgeführt werden mußten. Zum anderen können durch die Verwendung organischer Elektrolyte Korrosionsreaktionen, wie die Sulfat- bzw. H_2S-bildung ausgeschaltet werden.

Um die Gegenwart von O_2 und H_2O gänzlich zu vermeiden, wurden die Experimente in einer Handschuhfachbox unter N_2-Atmosphäre durchgeführt.

Als Cu-Ionen leitender Elektrolyt diente eine 0.01 M bis 0.05 M CuCl-Lösung in Acetonitril (CH_3CN). Das Standardpotential der Reaktion $Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu$ beträgt in Acetonitril - 0.344 V vs NHE /45/, das Standardpotential der Reaktion $Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$ ist 0.4 V vs NHE /46/. Damit liegen bis zu einem Potential von 0.744 V vs $Cu^+/Cu°$ nur Cu^+-Ionen als Kupferionen im Elektrolyten vor.

Um die Diffusionsschicht im Elektrolyten abzubauen, wurde dem Elektrolyten 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAPC) als Leitsalz zugesetzt.

Das Acetonitril wurde über einer Säule von Cr-dotierten Hexamethylsilazan von Sauerstoff und Wasser gereinigt /47/.

Die Trocknung des Leitsalzes erfolgte unter Hochvakuum durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbad.

Kupferchlorid wurde bei 600°C in einem HCl^2/N_2-Gasstrom getrocknet.

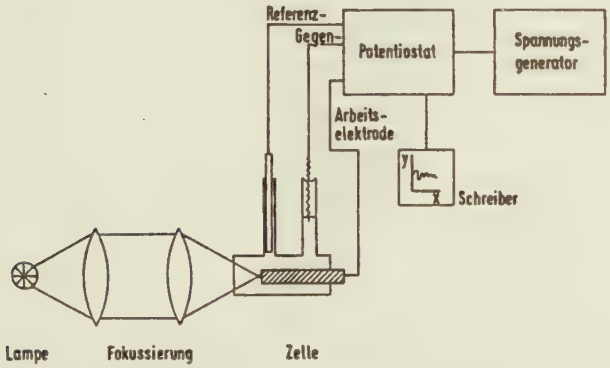


Fig.14 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in Fig.14 gezeigt. Strom-Spannungskurven wurden mit einer Dreielektrodenanordnung potentiostatisch aufgenommen. Als Referenzelektrode diente eine $Ag/AgNO_3$-Elektrode oder eine Cu/CuCl-Elektrode. Die Elektrolytkonzentration betrug in den Referenzelektroden 0.01 M. Die Silberelektrode war über eine Salzbrücke (0.1 M TBAPC, 0.01 M CuCl) mit einer Porzellanfritte von dem Elektrodenraum getrennt.

Wenn nicht anders beschrieben, wurde ein Kupferdraht, der zuvor durch Ausglühen und Eintauchen in Methanol reduziert worden war, als Gegenelektrode benutzt.

Die Lichtquelle war eine 450 W Xenon-Lampe (Oriel). Ein großer Teil des infraroten Anteils des Lichts wurde durch ein Wasserfilter absorbiert. Bei länger andauernder Belichtung war jedoch trotzdem eine Erwärmung des Elektrolyten unvermeidlich. Wenn jedoch Lösungsmitteldampf an die Wände der Glaszelle kondensierte, wurde die Lichtintensität gedrosselt.

Zur gleichzeitigen Registrierung von Dunkel- und Photoströmen wurde das weiße Licht der Xenonlampe mit einem elektronisch gesteuerten Shutter periodisch ein- und ausgeschaltet. Dadurch konnte auch, wie es in Fig.15 zu sehen ist, die Kinetik der Photoreaktionen verfolgt werden.

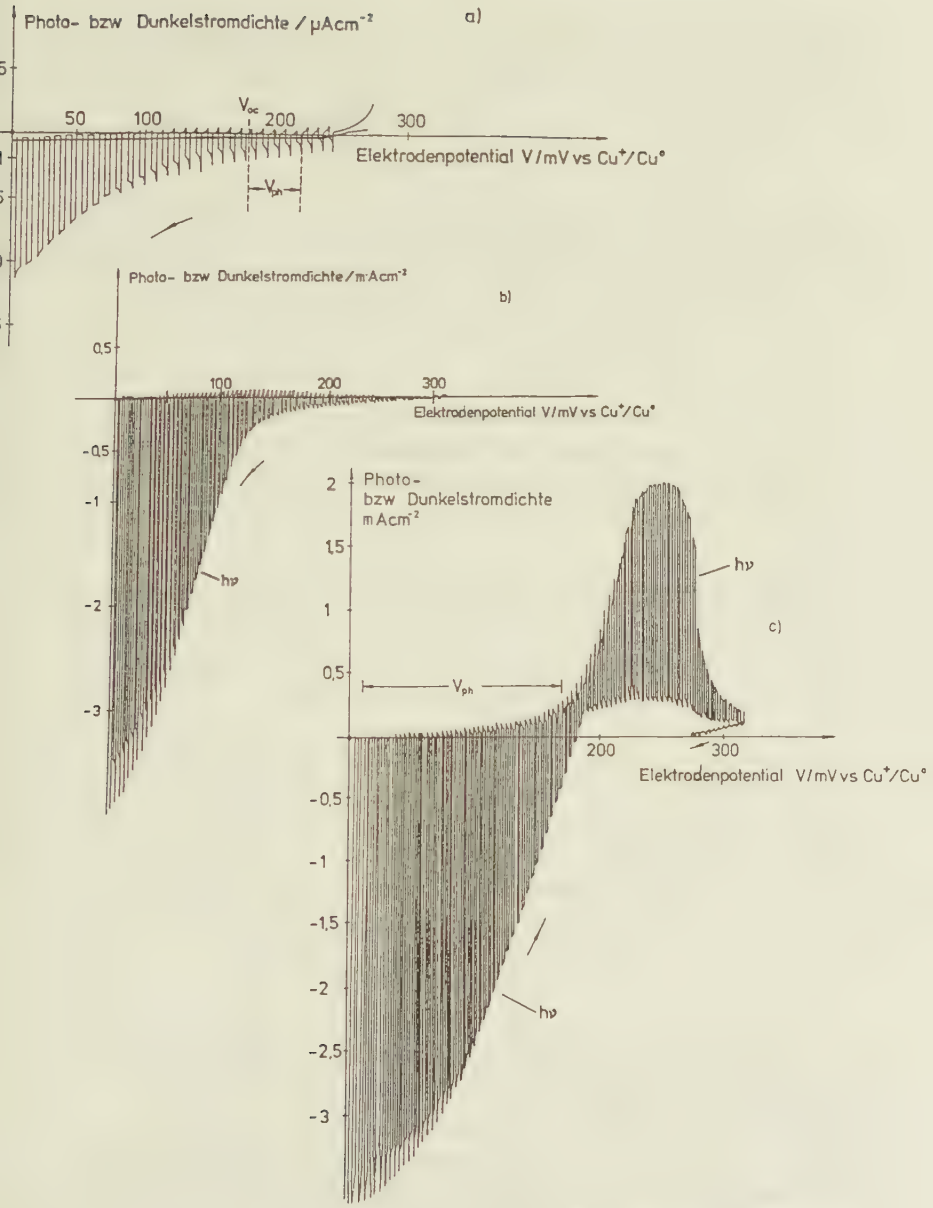


Fig.15 Photo- und Dunkelstromdichte einer Cu_3PS_4-Elektrode in Abhängigkeit vom angelegten Elektrodenpotential. a) unmittelbar nach dem Eintauchen der Elektrode b) Scanrichtung zu negativen Potentialwerten c) Scanrichtung zu positiven Potentialwerten. Die Kupferionenkonzentration im Elektrolyten betrug 0.02 M. Die Lichtintensität war 300 mW/cm².

Da die Einstellung des Gleichgewichts in der Grenzfläche die langsame Diffusion von Cu-Atomen impliziert, weist das Strom-Spannungsverhalten der Cu_3PS_4-Elektroden starke Hysteresiserscheinungen auf (Fig.15). Die vom Spannungsgenerator (Fig.14) erzeugte Änderungsgeschwindigkeit (scanrate) des Potentials betrug 5 mV/sec.

Die bei Belichtung erzeugten Elektronen ergeben einen kathodischen Photostrom. Da das Tetrabutylammoniumion in dem betrachteten Potentialbereich nicht reduziert werden kann, sind die vorhandenen Cu^+-Ionen allein für den kathodischen Strom verantwortlich /48/.

Die Kurve a) wurde aufgenommen unmittelbar nachdem die Elektrode in den Elektrolyten gegeben wurde. Das Elektrodenpotential betrug 180 mV vs Cu^+/Cu, das Photopotential V_{ph} = 40 mV.

Da das Leerlauf-Elektrodenpotential im Dunkeln positiver ist als das Cu^+/Cu^o-Potential, ist eine Einlagerung von Cu-Atomen zwar thermodynamisch möglich, sie kann aber nicht ablaufen, da keine Elektronen für die Reduktion zur Verfügung stehen. Es fließt daher in dem ganzen Potentialbereich ein vernachlässigbarer kathodischer Dunkelstrom.

Die meisten der hergestellten Cu_3PS_4-Kristalle wiesen nicht dieses gute Sperrverhalten auf, sondern zeigten in dem betrachteten Potentialbereich hohe Dunkelstromdichten in der Größenordnung von einigen hundert $\mu A/cm^2$. Dies ist auf Störstellen zurückzuführen, die Zustände in der verbotenen Zone schaffen, aus denen Elektronen für eine Reduktion bereitgestellt werden. Von insgesamt etwa 200 montierten Cu_3PS_4- Kristallen wiesen nur etwa 20 Elektroden ein gutes Sperrverhalten auf.

Eine Kupferabscheidung als Photoreaktion kann ausgeschlossen werden, da auch nach Ladungsdichten, die mehreren tausend Monolagen Kupfer entsprechen (1 Monolage ≙ 300 $\mu As/cm^2$), keine Kupferschicht auf der Elektrode beobachtet werden konnte. Somit müssen die Cu^+-Ionen unter Belichtung intern im Gitter reduziert werden. Findet die Reduktion nicht unmittelbar an der Phasengrenzfläche statt, muß der Photostrom auch in der Elektrode ein Cu^+-Ionenstrom sein.

Durch Verschiebung des Elektrodenpotentials zu negativen Werten, wird das elektrische Feld in der Raumladungszone und in der Helmholtzschicht vergrößert, was die Effektivität der Ladungstrennung, die Migration der Ionen und damit die Photostromdichte erhöht.

Bei festem Elektrodenpotential V fließen solange Photoströme, bis die Zusammensetzung x bzw. der Interkalationsgrad θ in der Grenzfläche der Cu_xPS_4-Elektrode gemäß der V(x)- bzw. V(θ)-Kurve dem angelegten Elektrodenpotential V entspricht. Die Kupfereinlagerung verschiebt daher das Elektrodenpotential V_{oc} zu negativen Werten. So betrug V_{oc} nach dem Durchlauf von Fig.16 a) 10mV vs Cu^+/Cu^o.

Ist das angelegte Elektrodenpotential negativer als das Potential von Cu^+/Cu^O tritt Kupferabscheidung als Photoreaktion in Konkurrenz zur Photointerkalation dann auf, wenn die Photostromdichte größer ist als die Stromdichte der Cu^+-Ionen, die durch Diffusion in der Elektrode von der Grenzfläche in das Volumen gelangen müssen. Aus diesem Grund wurde das Elektronenpotential V nicht negativer als das Cu^+/Cu^O-Potential gewählt.

Bei Potentialen nahe bei -1V vs Cu^+/Cu^O werden Cu^+-Ionen innerhalb von Cu_xPS_4 am Rückkontakt zu Cu^O reduziert, wodurch die Elektrode sich zersetzt.

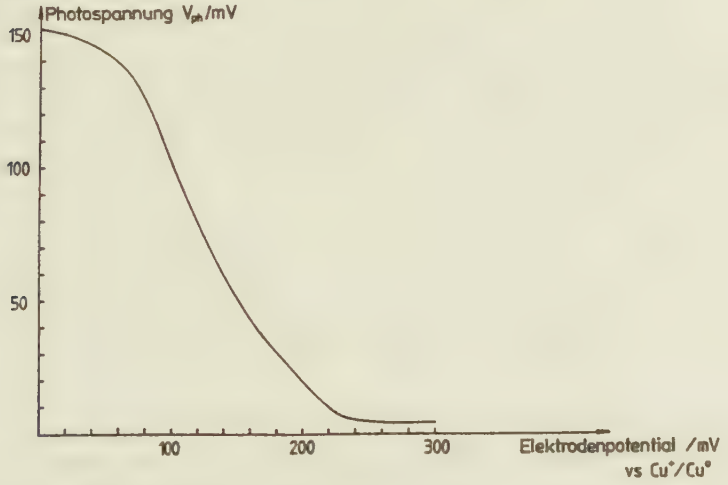


Fig.16 Photopotential in Abhängigkeit von V_{oc}

Durch die Einlagerung von Kupfer während des ersten Durchlauf des Potentialbereichs hatte sich das Photopotential V_{ph} auf 180 mV erhöht. Diese Abhängigkeit der Photospannung vom Elektrodenpotential erhält man auch,

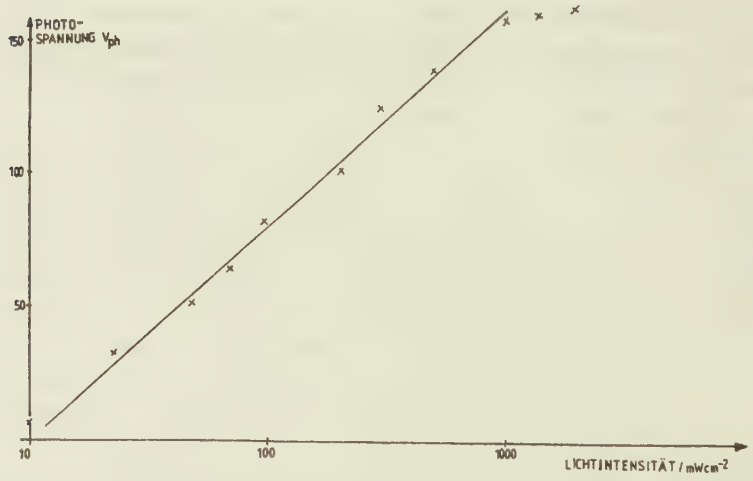
wenn das Elektrodenpotential V_{oc} nach einem Photointerkalationsstrompuls durch Diffusion der Kupferatome von der Oberfläche weg positiver wird (Fig.16).

Auch die Variation der Stöchiometrie der gesamten Elektrode zeigt, daß höhere Photospannungen bei Erhöhung der Kupferkonzentrationen in der Elektrode auftreten (Fig.24).

Diese Beobachtungen können im Rahmen des in 4.2. diskutierten Modells für das Zustandekommen einer Barriere V_{so} bei Halbleiter-Ionenleiter-Übergängen erklärt werden. Eine Erhöhung der Aktivität der Cu^+-Ionen in der Grenzfläche sollte demnach die Barriere vergrößern, ebenso, wie eine Erniedrigung der Konzentration der Cu^+-Ionen im Elektrolyten.

Die Photospannung V_{ph} entspricht der Barrierenhöhe V_{so}, wenn sie in Abhängigkeit von der Lichtintensität einen Sättigungswert erreicht.

Um dies festzustellen, wurde das Photopotential V_{ph} in Abhängigkeit von der Intensität des weißen Lichts der Xenonlampe gemessen. Diese Abhängigkeit zeigt Fig.17.



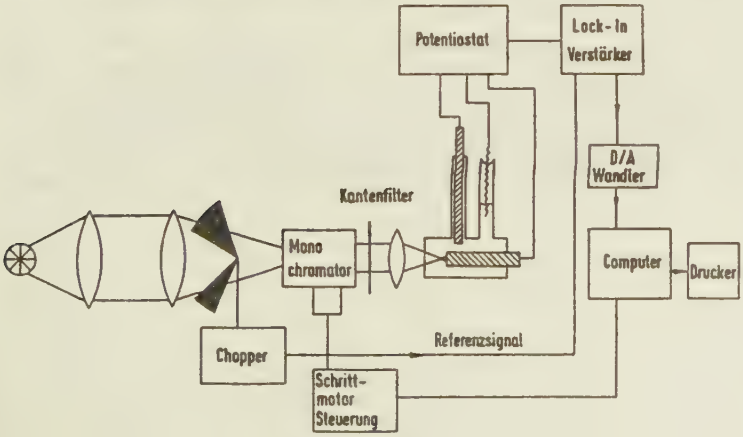
Die Änderung der Lichtintensität wurde durch Auswechseln von Graufiltern (Schott) vorgenommen, wobei die Lichtintensität jeweils mit einem Bolometer (RK 5100) gemessen wurde. Im Bereich 50-500 mW/cm² zeigt die Photospannung eine logarithmische Abhängigkeit von der Lichtintensität, die bei höheren Intensitäten in eine Sättigung übergeht.

Eine Variation der Photospannung V_{ph} mit der Cu^+-Konzentration im Elektrolyten konnte nicht nachgewiesen werden, da die geringe Löslichkeit von CuCl in CH_3CN eine Variation der Konzentration nur bis 0.5 M CuCl zuläßt.

Fig.15 b) zeigt, daß im zweiten Durchlauf des Potentialbereichs verglichen mit a) etwa um den Faktor 100 größere Photostromausbeuten auftreten. Da der Potentiostat der Elektrode ein festes elektrisches Feld aufprägt, müssen neben der Änderung der Barrierenhöhe weitere Effekte für die Erhöhung der Photostromausbeute verantwortlich sein. So wird durch zusätzlich eingebrachten Cu^+-Ionen die ionische Leitfähigkeit in der Oberfläche erhöht. Diese neu eingebrachten Cu^+-Ionen können wieder als interne Reduktionszentren für die Elektronen wirken, wodurch die Wahrscheinlichkeit für den Reduktion $[Cu^+ + e^- \rightarrow Cu]$ und damit auch die Quantenausbeute ϵ für die Photointerkalation erhöht wird.

Bei der anschließenden Umkehr der Durchlaufrichtung des Potentialbereichs (Fig.15c) begannen ohne Licht anodische Entladeströme zu fließen. Wird das angelegte Potential positiver als $V^*_{oc} = V_{oc} + V_{ph}$, setzen anodische Photoströme ein. Diese anodischen Photoströme treten nur während der Diffusion von Kupfer in der Grenzfläche auf. Sie sind also einer internen Oxidation ($Cu + h^+ \rightarrow Cu^+$) zuzuschreiben, die dann auftritt, wenn reduzierte Spezies in der Raumladungszone vorhanden ist. Da bei einem Potential $V > V^*_{oc}$ die Feldverteilung (Bandverbiegung) in der Raumladungszone so ist, daß Löcher und Cu^+-Ionen an die Oberfläche gelangen können, führt die interne Oxidationsreaktion für diese Potentialwerte zu einem anodischen Photostrom. Dieser Effekt wird genauer in 5.4. untersucht.

5.2.5. Spektrale Abhängigkeit des Photointerkalationsstroms



Die Photostromspektren wurden mit einem high-intensity Monochromator (Kratos GM 252) in einem computerisierten Aufbau (Fig.18) aufgenommen. Im sichtbaren Bereich des Spektrums wurde ein Gitter verwendet, das bei 500 nm geblazed war; im infraroten Bereich war das Gitter bei 1000 nm geblazed. Die Messungen erfolgten potentiostatisch. Die Photoströme wurden mit Lock-In-Technik verstärkt. Als Lock-In-Verstärker diente das Modell 124 A von PAR. Der Lichtchopper (PAR 9479) arbeitete bei einer Frequenz von 73,3 Hz. Die Eichspektren der Lampe wurden mit einem Bolometer aufgenommen (Laserprecision RK 5100, RkP 545).

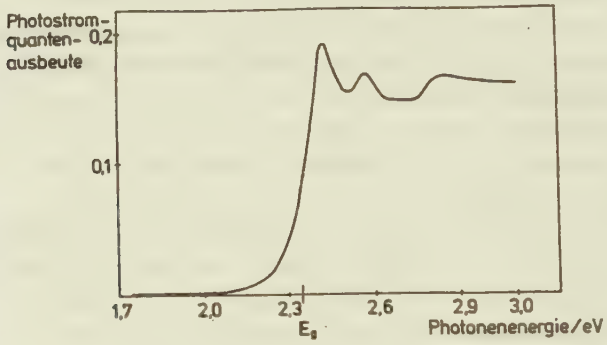


Fig.19 Spektrum des kathodischen Photointerkalationsstrom einer Cu_3PS_4-Elektrode im Gleichgewicht (Elektrodenpotential: 50mV vs Cu^+/Cu^0).

Fig.19 zeigt die spektrale Abhängigkeit des Photointerkalationsstroms einer Cu_3PS_4-Elektrode im Gleichgewicht. Im Fall einer räumlich homogenen Absorption des Lichtes kann aus dem Anstieg des Photostroms in der Nähe der Absorptionsschwelle die Art des optischen Übergangs bestimmt werden /49/.

Durch die Auftragung $(\xi h\nu)^2$ gegen $h\nu$ wurde ein direkter Übergang mit einer Energielücke von E_g = 2.3 (± 0.05) eV gefunden. Der Wert für die Energielücke ist in Übereinstimmung mit Marzik et al. /38/, allerdings wird in /38/ ein indirekter Übergang gefunden.

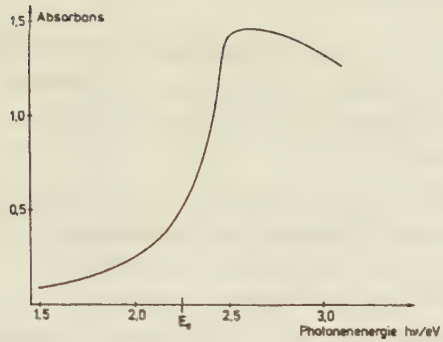


Fig.20 Absorptionsspektrum von Cu_3PS_4

Zur Überprüfung des Ergebnisses wurde mit einem Spektralphotometer ausgestattet mit einer Ulbrichtkugel (Perkin Elmer Spectrophotometer 330) ein Absorptionsspektrum von Cu_3PS_4-Pulver in Reflexion aufgenommen. Das Absorptionsspektrum (Fig.20) ergibt ebenfalls einen direkten Übergang bei 2.35 eV.

Die durch unterschiedliche Transportmittel hergestellten Kristalle weisen im Rahmen der Meßgenauigkeit denselben Wert von 2.3 eV für die Energielücke auf.

Die Änderung des Kupfergehaltes ergab nach Einstellung des Gleichgewichtes im Rahmen der Auflösungsgenauigkeit der Messung keine Änderung der Photostromspektren. Spektren, die während der Gleichgewichtseinstellung nach einem vorausgegangenem Photointerkalationspuls aufgenommen wurden, weichen aber drastisch von den Gleichgewichtsspektren ab. Dies wird unter 5.4. näher diskutiert.

Durch die Einlagerung zusätzlichen Kupfers werden also keine Zustände in der verbotenen Zone geschaffen, aus denen Elektronen für die Photointerkalation angeregt werden können.

Die Übereinstimmung der Kante von Absorptionsspektrum und Photostromspektrum zeigt, daß die Photointerkalationsreaktion hier, wie in 4.3. angenommen, über die Interbandanregung freier Ladungsträger erfolgt.

5.3. Energieumwandlung mittels einer Cu_xPS_4 - PIC

Zur Ermittlung der V_{oc} (x)-Kurve wurden Cu_xPS_4-Elektroden galvanostatisch oxidiert. Die Elektroden wurden vor dem Montieren gewogen. Sie wurden dann in die elektrochemische Zelle gebracht, in der auch die Strom-Spannungskurven aufgenommen wurden.

Das Ergebnis des Experiments mit einer typischen Cu_xPS_4-Elektrode ist in Fig.21 dargestellt (Elektrodenmasse: m=0.8mg). Das Elektrodenpotential betrug anfangs V_{oc}= 200 mV vs Cu^+/Cu^o. Die Photospannung betrug 10mV. Die Elektrode wurde dann durch Photointerkalation mit Cu beladen. Aus der dabei geflossenen elektrischen Ladung errechnete sich nach dem Faradayschen Gesetz eine Erhöhung des Kupfergehaltes von Δx = 3. Das Elektrodenpotential betrug -75mV vs Cu^+/Cu^o, die Photospannung 180mV. In dem Potentialbereich, der negativer als das Potential der Kupferelektrode liegt, ist die Cu_xPS_4-Elektrode instabil gegenüber einer Abscheidung von Kupfer an der Elektrodenoberfläche.

Mittels eines Galvanostaten (EG&G, Modell 168) wurde die Elektrode nun schrittweise wieder oxidiert. Aufgrund der geringen ionischen Leitfähigkeit der Elektroden durfte die Stromdichte den Wert von 2µA/cm² nicht überschreiten, da sonst ein Elektrodenpotential hätte angelegt werden müssen, bei dem die Oxidation von Cu^+-Ionen im Elektrolyten nicht mehr hätte ausgeschlossen werden können. Unmittelbar nach Beginn der Oxidation stieg das Elektrodenpotential, das vom Galvanostaten mitregistriert wurde, schnell zu positiven Werten an, was auf die Entladung einer oberflächennahen Schicht hindeutet. Dann fiel das Potential langsam ab, obwohl ständig ein Entladestrom floß, der erwartungsgemäß zu einer weiteren Zunahme des Elektrodenpotentials hätte führen müssen. Dies kann nur durch die Annahme einer Diffusion von Kupfer aus dem Volumen an die Oberfläche der Elektrode erklärt werden, die schneller ist als die Entladung der Elektrode. Nach einer gewissen Zeit stellte sich ein konstantes Potential ein.

Nach Ladungsmengen von 100 mC wurde die Elektrode für 40 h belassen, damit das Potential V_{oc} sich auf den neuen Gleichgewichtswert einstellen konnte. Für jeden dieser Werte wurde das Photopotential und ein Photostromspektrum gemessen. Die erhaltene Potential-Zusammensetzungskurve ist in Fig.21 dargestellt.

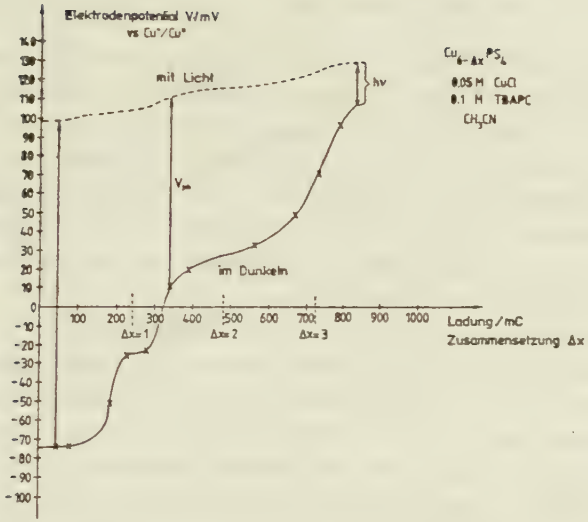


Fig.21 Potential-Zusammensetzungskurve einer $Cu_{6-\Delta x}PS_4$-Elektrode mit dem jeweiligen Leerlaufphotospannungen

Die eingebauten Cu-Atome verteilen sich auf die 20 Leerstellen, die auf je zwei Formeleinheiten Cu_3PS_4, d.h. 6 Cu-Atome, kommen. Erfolgt durch die Einlagerung von Cu keine Strukturumwandlung so entfallen nach einer Erhöhung des Kupfergehaltes um $\Delta x = 3$ auf ein Kupferatom ca. eine Leerstelle. Aufgrund der Kleinheit und der Brüchigkeit der Kristalle war es bisher nicht möglich, diese nach Photointerkalation mit der Mikrosonde zu analysieren.

Es stellt sich die Frage, wo die mit der Einlagerung von Kupfer zusätzlich eingebrachten Elektronen energetisch liegen. Sie müssen sehr lokalisiert sein, andernfalls würde die Potential-Zusammensetzungskurve wesentlich steiler verlaufen. In einem molekularen Bild bedeutet dies, daß der Hauptteil des zusätzlich eingebauten Kupfers als Kupferatome auf Leerstellen vorliegt. Die teilweise Ionisation dieser Kupferatome bewirkt eine Verschiebung des Ferminiveaus in Richtung der Leitungsbandkante (n-Dotierung). Diese Elektronen können Cu^{2+}-Zustände besetzen oder den Oxidationszustand des Phosphors erniedrigen. Es wurde versucht, diese Frage durch ESCA-Messungen vor und nach dem Einbau von Kupfer zu klären. Eine Entscheidung war jedoch aufgrund der Meßergebnisse nicht möglich.

5.3.1. Auswahl und Herstellung eines Materials für die Gegenelektrode

Eine Energieumwandlung durch eine Photointerkalationsreaktion ist nach 3.2. dann gegeben, wenn das Potential der Gegenelektrode im Dunkeln positiver als das Potential der Halbleiterelektrode ist. Nur dann kann im Dunkeln die Entladereaktion ablaufen. Fig.21 zeigt, daß es somit ungünstig ist, Kupfer als Material für die Gegenelektrode zu verwenden, da sonst nur der kleine, negativer als das Kupferpotential liegende Teil des Photopotentials als EMK genutzt werden könnte. Daher mußte nach anderen Materialien für die Gegenelektrode gesucht werden.

Die Gegenelektrode muß ganz allgemein eine Cu^+-ionenleitende Elektrode sein, die Cu-Ionen mit metallischen Verhalten, d.h. ohne Aufbau einer ausgedehnten Sperrschicht, mit dem Elektrolyten austauschen kann.

Bei den nachfolgend diskutierten Experimenten wurden hierzu polykristalline Cu_2S- und Cu_5FeS_4 (Bornit)-Elektroden eingesetzt.

Die Materialien wurden in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen aus den Elementen synthetisiert. Cu_2S wurde bei 1150°C 24h hergestellt. Der Bornit reagierte 24h bei 1050°C. Die Guinier-Aufnahme dieses Materials stimmte in den Hauptlinien mit denen des natürlichen Bornits überein.

Die Potential-Zusammensetzungskurven für Cu_2S und Bornit aus der Literatur sind in Fig.22a) bzw. 22b) dargestellt /50, 51/.

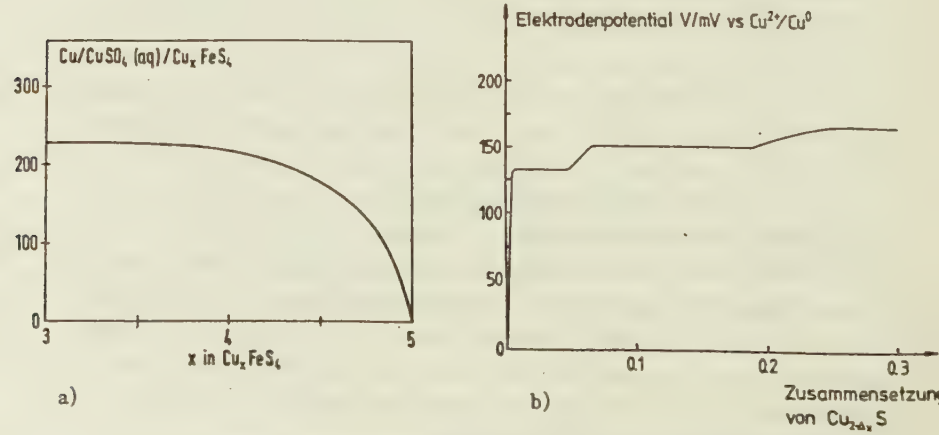


Fig.22 Potential-Zusammensetzungskurve für a) Bornit und b) Kupfersulfid

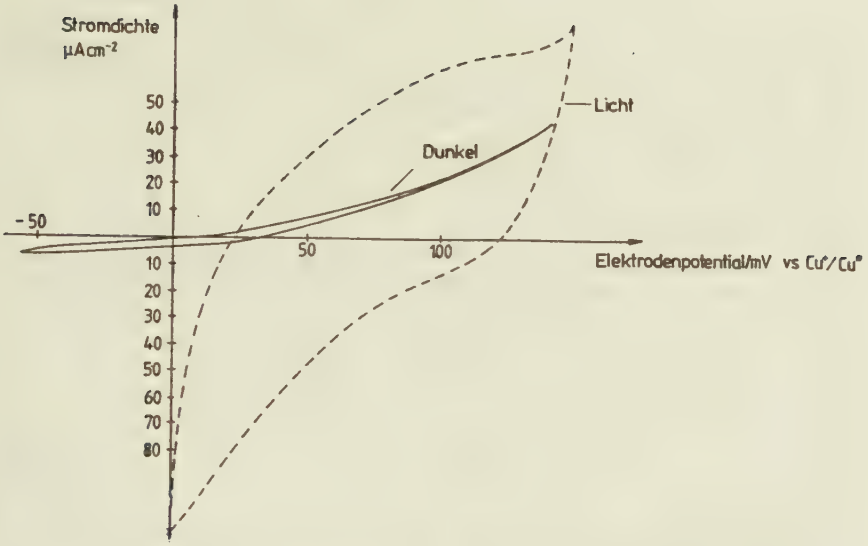


Fig.23 Zyklisches Voltammogramm einer $Cu_xPS_4/CuCl/Cu_yS$ -Zelle im Dunkeln und unter Belichtung

Fig.23 zeigt ein zyklisches Voltammogramm einer Cu_xPS_4-Elektrode in einer $Cu_xPS_4/CuCl$, CH_3CN/Cu_yS/-Zelle im Dunkeln und mit Belichtung durch eine Xenon-Lampe (Lichtintensität 117 mW/cm²). Bei dieser Wahl der Gegenelektrode fließt ein kathodischer Kurzschlußladestrom unter Belichtung, während im Dunkeln ein anodischer Entladestrom fließt. Allerdings ist die Entladestromdichte im Dunkeln viel kleiner wie die Ladephotostromdichte. Unter Belichtung ist aufgrund des anodischen Photostroms der Lade/Entladezyklus annähernd reversibel.

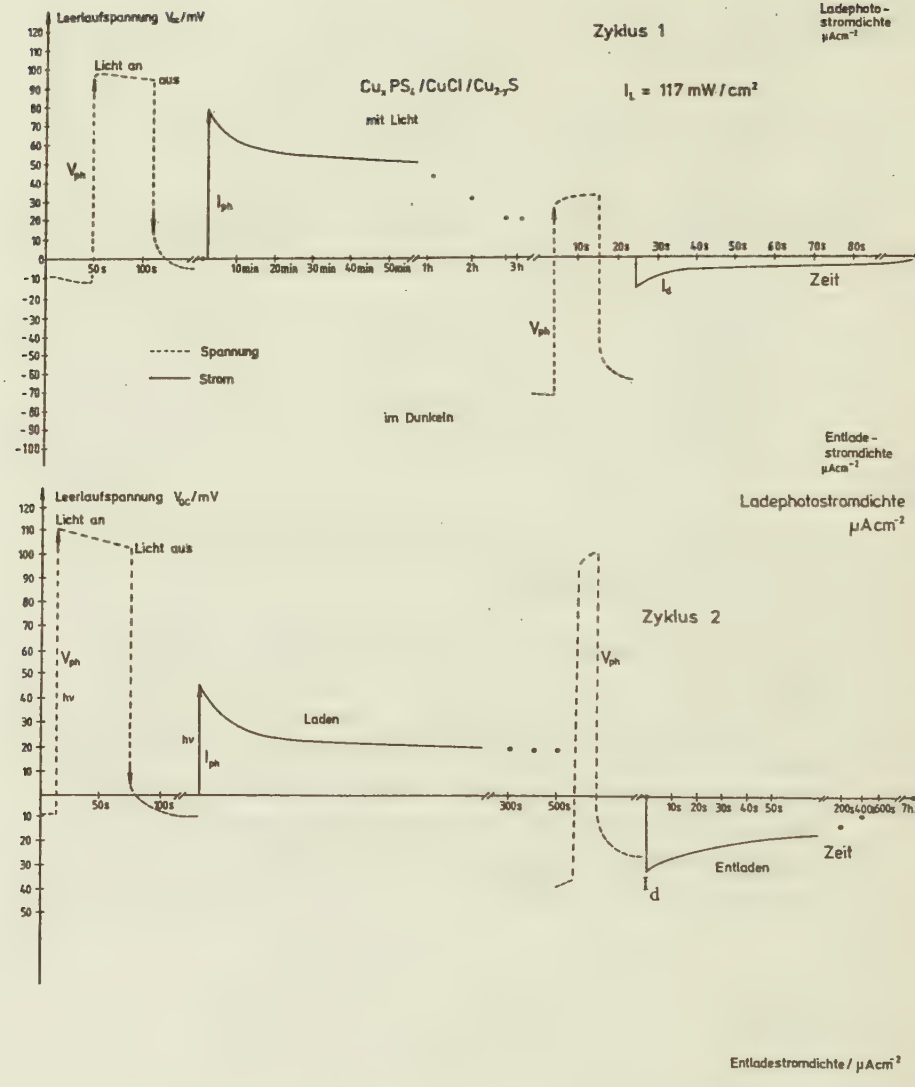
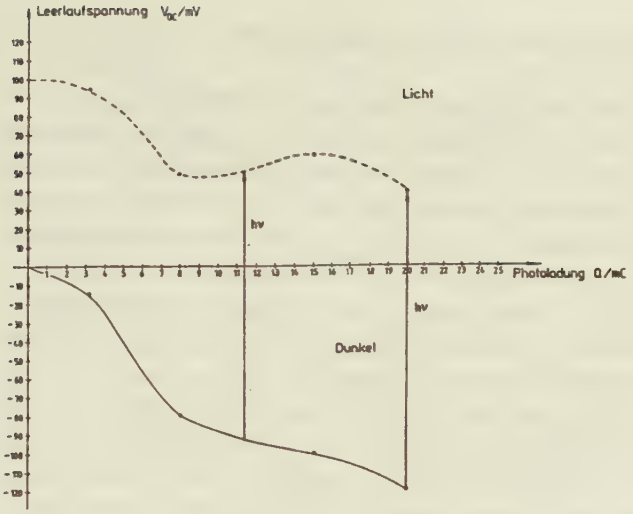


Fig.24 a) Lade- und Entladekurven einer Cu_xPS_4/CuCl/Cu_yS - Zelle mit Photoladeströmen, Dunkelentladeströmen und Zell- und Photospannungen als Funktion der Zeit. b) Zellspannung V_{oc} und Photospannung einer Cu_xPS_4/CuCl/Cu_yFeS_4 - Zelle als Funktion der (Photo)ladung.



Dieses Verhalten zeigte sich auch bei den Langzeitlade- und Entladeexperimenten. In Fig.24a) sind Photostromdichte I_{ph} in Abhängigkeit von der Zeit während der Ladeschritte, und Dunkelstromdichte I_d in Abhängigkeit von der Zeit während der Entladeschritte aufgetragen. Um Kupferabscheidung an der Oberfläche zu vermeiden, wurde die Lichtintensität beim Laden so klein gewählt, daß die maximale Photostromdichte nicht größer als 50µA/cm² war. Ebenso zeigt Fig.24a) Photopotential und EMK der Zelle vor und nach den Lade-/Entladeschritten.

Fig.24b) zeigt Photopotential und EMK in Abhängigkeit von der geflossenen Ladung während eines Ladevorganges. Bei diesem Ladeschritt diente eine Bornitelektrode als Gegenelektrode.

Die Massen der Gegenelektroden waren m_{Cu_2S} = 22.5 mg und m_{Bornit} = 25mg und damit groß im Vergleich zu der Masse der Cu_3PS_4-Elektrode. Dadurch fand die Potentialvariation aufgrund der sich ändernden Zusammensetzungen hauptsächlich an der Halbleiterelektrode statt.

Die Ergebnisse zeigen, daß in der Tat mit einer PIC eine Energieumwandlung durch eine Photointerkalationsreaktion möglich ist. Die Energieausbeute ist jedoch gering (ca. 0.1%).

Um zu verstehen, ob die verschwindend geringe Energieausbeute nur auf noch nicht optimierte Materialeigenschaften zurückzuführen ist oder ob nicht auch prinzipielle Schwierigkeiten einer Energieumwandlung nach diesem Mechanismus entgegenstehen, erschien es notwendig, die Kinetik der Photointerkalationsreaktion näher zu untersuchen.

5.4. Kinetik der Photointerkalationsreaktion und Phototransport

Die üblichen Methoden zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Kupfer durch ein Überführungsexperiment mittels elektronenblockierenden Elektroden konnte wegen der kleinen Größe der Kristalle nicht angewandt werden. Es wurde deshalb versucht, ein Meßverfahren für den chemischen Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{Cu}$ einzusetzen, mit dem Rickert und Wiemhöfer $\tilde{D}_{Cu}$ in $Cu_{2-x}S$ bestimmen konnten /52/. Wie in /52/ näher ausgeführt ist, kann bei gemischten Leitern, wenn deren Leitfähigkeit σ von der Zusammensetzung abhängt, $\tilde{D}$ aus der zeitlichen Änderung des Probenwiderstandes nach An- oder Abschalten einer Gleichspannung ermittel werden.
Es wird hierzu eine Anordnung verwendet, wie sie in der Einsetzung von Fig.24 gezeigt ist. Die Punktelektrode erlaubt kleine Meßströme und setzt die Zeiten herab, die benötigt werden, um einen stationären Stöchiometriegradienten über der Probe zu erzeugen. Als Punktelektrode diente eine Nähnadel, deren Spitze mit 1µ Platin bedampft wurde. Unter dem Mikroskop wurde der Durchmesser 2a der Spitze zu 0.15mm bestimmt.

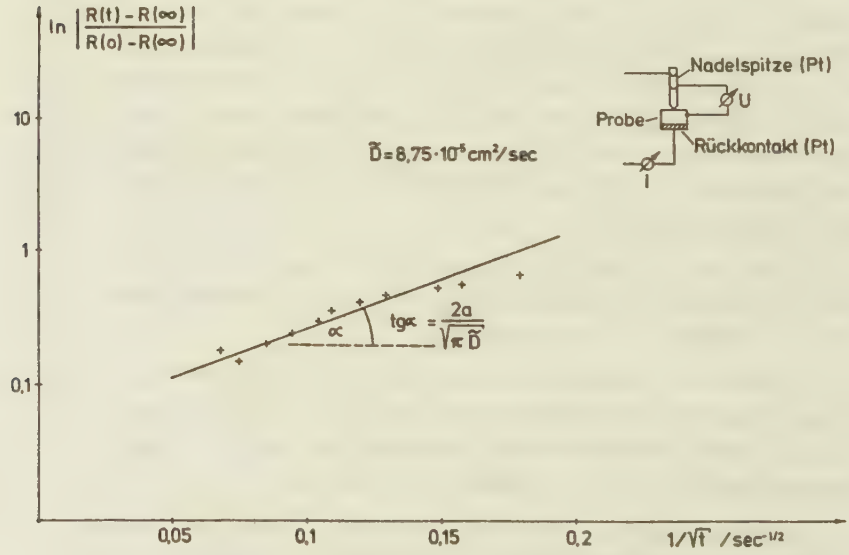


Fig.25 Auftragung von $\ln \left| \frac{R(t) - R(0)}{R(\infty) - R(0)} \right|$ gegen $1/\sqrt{t}$. Rechts oben ist der Aufbau des Experiments schematisch eingezeichnet.

Das Experiment wurde so durchgeführt, daß über die Probe potentiostatisch eine Spannung von 50 mV angelegt wurde. Zur Messung des Stromes wurde die Spannung sinusförmig moduliert mit einer Amplitude von 1 mV, wobei das Modulationssignal von dem im Lock-In-Verstärker eingebauten Generator erzeugt wurde. Der Spannungsabfall an einem 1kOhm-Widerstand wurde vom Lock-In-Verstärker gemessen und auf einen X-t-Schreiber (Rhode und Schwarz) gegeben. Nach /50/ ergibt sich für die Zeitabhängigkeit des Widerstandes R(t)

$$R(t) - R(0) = [R(\infty) - R(0)] \exp(-2a\sqrt{\pi \tilde{D} t}) \qquad t > 4a^2/\tilde{D}$$

Fig.25 zeigt die Auftragung von $\ln \left| \frac{R(t) - R(0)}{R(\infty) - R(0)} \right|$ gegen $1/\sqrt{t}$ bei Zimmertemperatur. Aus der Steigerung der Geraden und dem Durchmesser der Spitze erhält man für $\tilde{D}_{Cu}$ in Cu_3PS_4: $\tilde{D}_{Cu} = 8{,}75 \cdot 10^{-5} cm^2/sec.$

Der Wert des Kupferdiffusionskoeffizienten in Cu_3PS_4 ist somit eine Größenordnung höher als der für Cu_2S von Rickert gefundene Wert /50/.

Cu_3PS_4 ist damit ein schneller Kupferionenleiter ähnlich wie das von Arribart et al. untersuchte Cu_3VS_4 /43/. Die Kristallstrukturen beider Verbindungen zeichnen sich durch ein dreidimensionales Netzwerk von Kanälen aus, mit unbesetzten tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen, über die sich die Kupferatome bewegen können.

Der chemische Diffusionskoeffizient $\tilde{D}_{Cu}$ ist neben der Beweglichkeit der Kupferionen auch bestimmt durch die elektronische Leitfähigkeit. Wie die Analyse des Enhancementfaktors $\tilde{W}$ zeigt (s.Kap.8.2.2) bewirkt eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit auch eine Vergrößerung von $\tilde{W}$. Da sich die elektronische Leitfähigkeit unter Belichtung ändert, wird auch $\tilde{D}$ abhängig von der Belichtung.

Der Vergleich mit den chemischen Diffusionskoeffizienten, die bei technisch bereits eingesetzten Interkalationssystemen zur Energiespeicherung auftreten, zeigt, daß die geringen erzielten Stromdichten (Fig.15, Fig.24) nicht in erster Linie auf zu niedrige Diffusionskoeffizienten im Volumen der Elektrode zurückgeführt werden können. Der chemische Diffusionskoeffizient von Li in TiS_2 hat beispielsweise bei 25°C den Wert 10^{-8} $cm^2/sec.$

Daraus ist zu schließen, daß das Verhalten der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche die Ausbeute dieser untersuchten Zellen im wesentlichen beeinflußt.

Um dies zu untersuchen, wurde wieder auf die elektrochemische Dreielektrodenanordnung (Fig.14) zurückgegriffen, wobei sich Aussagen über den

Diffusionsvorgang aus den Relaxationskurven des Leerlaufelektrodenpotentials V_{oc} während und nach galvanostatischen Strompulsen machen lassen /53/.

In einer eindimensionalen Näherung wird die Diffusion der Kupferatome durch die Lösung des 2.Fickschen Gesetzes für C_{Cu} beschrieben:

$$\frac{\delta C_{Cu}(z,t)}{\delta t} = \tilde{D}_{Cu} \frac{\delta^2 C_{Cu}(z,t)}{\delta z^2}$$

Bei einer punktweise vorgegebenen Anfangskonzentration lautet die allgemeine Lösung der Gleichung:

$$C_{Cu}(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \tilde{D} t}} \sum_i c_i \exp\left[-\frac{1}{4\tilde{D}t}(z - z_i)^2\right]$$

darin ist $0 \leq z_i \leq L$, wobei L die Dicke der Elektrode ist.

Aufgrund der Gleichung (4) ist die EMK bzw. die Leerlaufspannung einer galvanischen Zelle proportional dem chemischen Potential der Cu-atome, vorausgesetzt das chemische Potential der Cu-atome in der Referenzelektrode ist konstant (Kupferelektrode als Bezugselektrode). Das chemische Potential ist wiederum eine monotone Funktion der Konzentration C_{Cu}; damit gibt die Änderung des Elektrodenpotentials die Änderung der Cu-Konzentration in der Grenzfläche wieder. Die Änderung der Konzentration dC_{Cu} läßt sich ausdrücken durch die Stöchiometrieänderung dx:

$$dC_{Cu} = \frac{N_A}{V_M} dx \qquad N_A \text{ Avogadrokonstante, } V_M \text{ Molvolumen}$$

Für $t \ll L^2/4\tilde{D}$ lautet die Lösung an der Stelle x=0:

$$C_{Cu}(0,t) = \frac{C_o}{\sqrt{4\pi \tilde{D} t}}$$

Damit wird:

$$\frac{dC_{Cu}}{d(\sqrt{t})^{-1}} = \frac{C_o}{\sqrt{4\pi\tilde{D}}} \rightarrow \frac{dV_{oc}}{d(\sqrt{t})^{-1}} = \frac{C_o}{\sqrt{4\pi\tilde{D}}} \cdot \frac{d\,V_{oc}}{dx}$$

Die Relaxation des Elektrodenpotentials ist also bestimmt durch den chemischen Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{Cu}$ und durch die Steigung der Potentialzusammensetzungskurve.

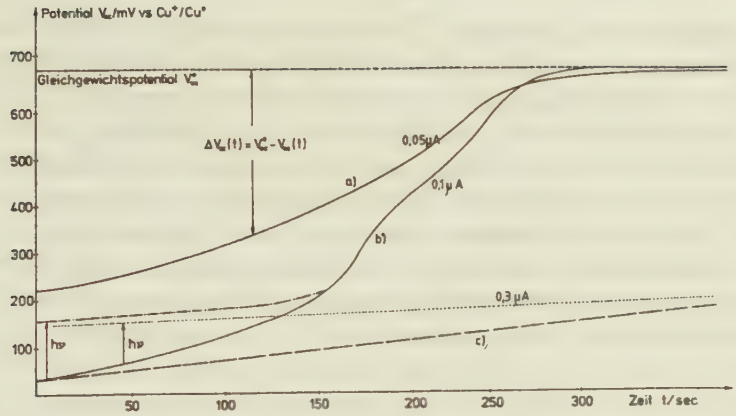


Fig.26 Relaxation des Elektrodenpotentials V_{oc} nach Interkalationsstrompulsen im Dunkeln und unter Belichtung (hν).

Fig.26 zeigt die Relaxation des Elektrodenpotentials V_{oc} nach Interkalationsstrompulsen verschiedener Höhe. Das Gleichgewichtspotential der Elektrode betrug 0.68 V vs Cu^+/Cu^0. Die Belichtung erfolgte mit dem weißen Licht einer Xenon-Lampe.

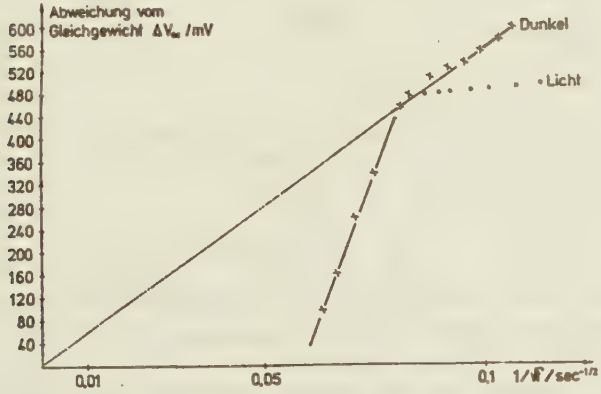


Fig.27 Auftragung von $V_{oc}(t)$ aus Fig.26b) gegen (t)-1/2

Die Auftragung von V_{oc} gegen $(t)^{-1/2}$ (Fig.27) liefert kein einheitliches Relaxationsverhalten, was über den großen Potentialbereich auch nicht zu erwarten ist, da sich die Steigung der Potential-Zusammensetzungskurve ändert. Es können jedoch zwei Bereiche unterschieden werden, wo dV_{oc}/dx annähernd konstant ist und das Elektrodenpotential mit einer $(t)^{-1/2}$-Abhängigkeit relaxiert. Im ersten Bereich tritt unter Belichtung eine Photospannung auf, die im zweiten Zeitbereich verschwindet. Somit kann die erste Gerade dem Transport der Kupferatome durch die Raumladungszone zugeordnet werden, während dem noch Kupferionen in der Grenzfläche vorhanden sind, die durch Austausch mit dem Elektrolyten eine Bandverbiegung bewirken. Die Bewegung der Kupferionen erfolgt in diesem Bereich unter Einfluß sowohl eines Konzentrations- wie auch eines elektrischen Potentialgradienten. Im zweiten Zeitbereich ist die Kupferkonzentration in der Grenzfläche soweit erniedrigt, daß keine Photospannung mehr auftritt.

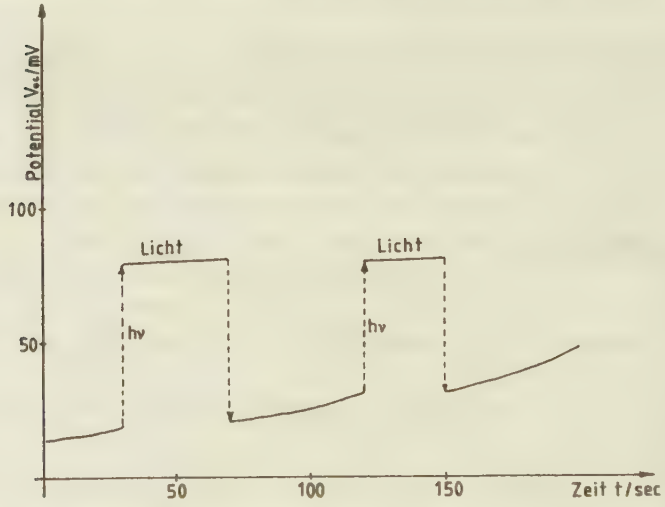


Fig.28 Relaxation des Elektrodenpotentials mit wechselweise ein- und ausgeschaltetem Licht (weißes Licht der Xenonlampe).

Der Einfluß der Belichtung auf den Transportprozeß der Kupferatome durch die Grenzfläche zeigt sich besonders deutlich, wenn man während des Diffusionsvorgangs das Licht wechselweise ein- und ausschaltet. Während der Belichtungsphase überlagert sich dem durch das chemische Potential der Kupferatome bestimmten Leerlaufelektrodenpotential V_{oc} die positive Photospannung V_{ph}, die durch Trennung der lichtinduzierten Elektron/Lochpaare im elektrischen Feld der Raumladungszone entsteht. Unter Belichtung ist

das Potential V_{oc} annähernd konstant; es relaxiert nicht parallel zu der Dunkelkurve. Nach Abschalten des Lichts kehrt das Potential annähernd auf den Ausgangswert vor Belichtung zurück, um dann weiter zu relaxieren. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, daß das elektrische Feld, das im Dunkeln die Diffusion der Ionen aus der Grenzfläche in das Volumen beschleunigt , unter Belichtung infolge der Ladungstrennung reduziert wird. Die an die Oberfläche gelangenden Elektronen hemmen die Migration der Kupferionen. Diese Hemmung wird vergrößert, wenn die Elektronen aus Zuständen angeregt werden, die den diffundierenden reduzierten Kupferionen entsprechen, was wie in Fig.15c) gezeigt wurde, zu anodischen Photoströmen führen kann.

Um diesen Effekt weiter zu analysieren, wurden bei einem angelegten Elektrodenpotential von 50mV vs Cu^+/Cu_o, wo in der Photostromspannungskurve eine Umkehr der Richtung des Photostroms auftrat, die Photostromspektren im Gleichgewicht und während der Kupferdiffusion verglichen.

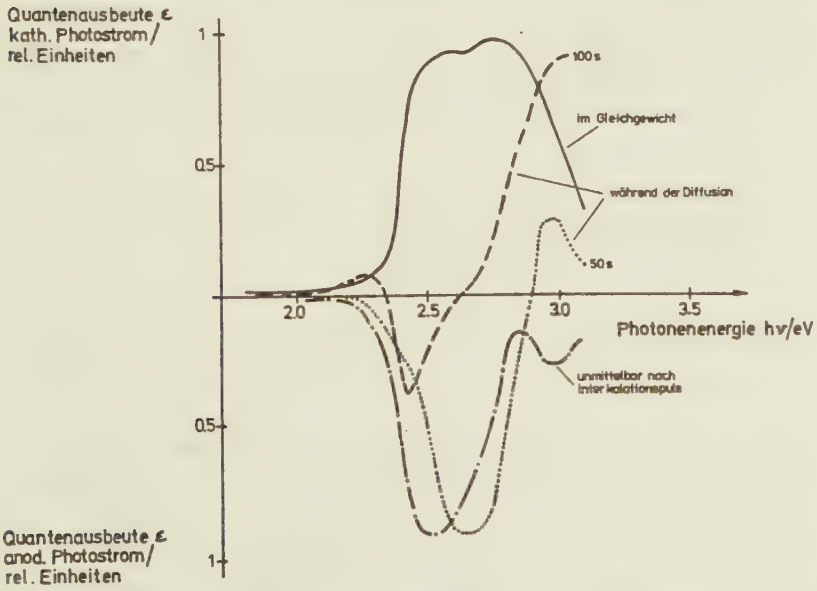


Fig.29 Photostromspektren einer mit Chlor als Transportmittel gezüchteten Cu_3PS_4-Elektrode im Gleichgewicht (a), unmittelbar nach einem galvanostatischen Interkalationspuls (600s, 0,1µA) (b) und während der Relaxation 50s und 100s nach dem Interkalationspuls. Das angelegte Elektrodenpotential betrug 50mV vs Cu^+/Cu^o.

Diese spektrale Analyse des Photostroms nach einem Interkalationspuls (Fig.29) zeigt, daß der Photostrom, der im Gleichgewicht immer kathodisch ist, unmittelbar nach dem Interkalationspuls für alle Anregungsenergien anodisch ist, und dann während Diffusion der Kupferatome sein Vorzeichen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichts ändert.

Diese Vorzeichenänderung kann am Potentiostaten ebenfalls verfolgt werden, sodaß ausgeschlossen ist, daß es sich bei diesem Effekt um ein durch den Lock-In-Verstärker verursachtes Artefakt handelt. Auch die Photospannung in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zeigt die Vorzeichenumkehr (Fig.30).

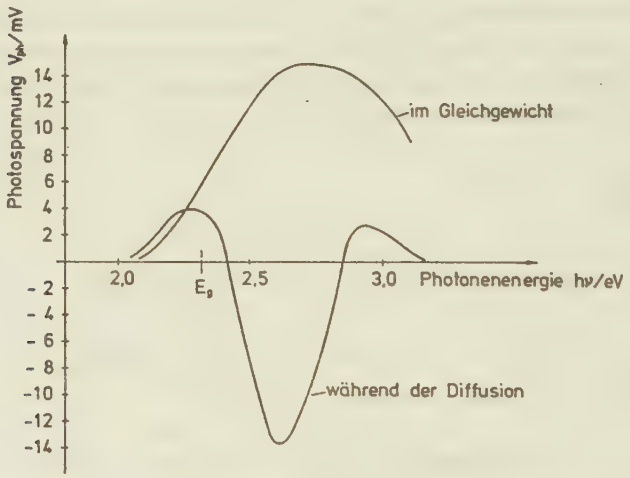


Fig.30 Photospannungspektrum einer Cu_3PS_4-Elektrode während der Kupferdiffusion

Diese wellenlängenabhängige Vorzeichenumkehr von Photostrom und Photospannung während der Diffusion der Kupferatome kann mit der wellenlängenabhängigen Eindringtiefe des Lichts verstanden werden. Je nachdem, wo die Photonen relativ zu der ins Volumen diffundierenden Front der Kupferatome absorbiert werden, ergeben sich kathodische oder anodische Effekte.

Es konnte auch beobachtet werden, daß die Photospannung während der Kupferdiffusion in Abhängigkeit von der Lichtintensität ihr Vorzeichen ändert. Dieses Auftreten anodischer Photoströme und negativer Photospan-

nungen kann nur dadurch erklärt werden, daß sich während der Kupferdiffusion interne elektrische Felder ausbilden, die umgekehrt gerichtet sind wie das Feld, das im Gleichgewicht in der Grenzfläche vorliegt. Das bedeutet, daß die Oberfläche unmittelbar nach dem Interkalationspuls elektrisch negativ gegenüber dem Volumen geladen sein muß. Diese negativen Ladungen können nur von Haftstellen eingefangene Elektronen sein, die durch die Belichtung erzeugt worden sind. Es sind diejenigen Elektronen, die bei einer (Photo)interkalationsreaktion zusätzlich in die Elektrode eingebracht werden.

Während der Diffusion erscheinen diese Elektronen als lokalisierte negative Ladungen auf Zuständen E_M, die als Front durch die Elektrode wandern. Die Bewegung der Elektronen ist an die Diffusion der Cu^+-Ionen gekoppelt. Offensichtlich eilen die Cu^+-Ionen den Elektronen voraus, denn nur so läßt sich die Umkehrung des elektrischen Feldes in der Grenzschicht verstehen. Die Cu^+-Ionen werden angetrieben durch das in der Raumladungszone bereits vorhandene Feld - grad V_s und durch den Konzentrationsgradienten grad μ_i (siehe (9)). Die Elektronen werden von dem vorhandenen Feld bei der Diffusion in das Volumen der Elektrode abgebremst. Cu^+-Ionen und Elektronen bauen ein Gegenfeld (Diffusionsfeld E_d) auf, das das vorhandene Feld kompensiert (Fig.31).

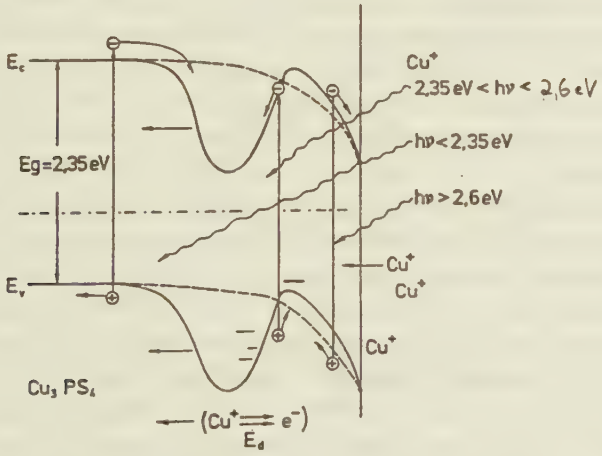


Fig.31 Photoanregungen einer Cu_3PS_4-Elektrode während der Kupferdiffusion nach einem Interkalationspuls, dargestellt in einem Bänderschema

Dadurch entsteht ein Potentialtopf, wie er in Fig.31 gezeigt ist.

Wenn ein einfallendes Photon die Energie ($2.35 < h\nu < 2.6eV$) hat, um im Bereich des Diffusionsfeldes absorbiert zu werden, wird ein Zustand E_M angeregt, d.h. die reduzierte Spezies $[Cu^+ + e^-]$ wird ionisiert. Das Cu^+-Ion wird vom Diffusionsfeld der übrigen reduzierten Spezies zum Elektrolyten hin beschleunigt, was zu einer Auslagerung von Cu^+-Ionen führt. Dadurch ist auch zu verstehen, warum während der Diffusion die Photospannung in Abhängigkeit von der Lichtintensität ihr Vorzeichen ändern kann. Bei hoher Lichtintensität sind alle Zustände E_M ionisiert und es kann sich kein Diffusionsfeld ausbilden. Wegen des Poole-Frenkel-Effekts ist eine solche Photoionisation besonders begünstigt in Raumladungszonen, wo eine hohe elektrische Feldstärke herrscht /54/.

Die höher energetischen Photonen mit $h\nu > 2.6$ eV werden unmittelbar an der Oberfläche absorbiert, wo bereits wieder freie Gitterplätze und unbesetzte elektronische Zustände für die Interkalation zur Verfügung stehen.

Die Photonen mit $h\nu < 2.35$ eV dringen tief in die Elektrode ein, so daß die dabei erzeugten Elektronen in die linke Flanke des Potentialtopfes gelangen, wodurch die Cu^+-Ionen weiter in das Volumen der Elektrode beschleunigt werden.

Da Cu^+-Ionen nachdiffundieren, ergibt sich ein kathodischer Photostrom. Vom Verlauf des elektrischen Feldes her gesehen, entspricht die linke Flanke des Potentialtopfes der elektrolytnahen Zone, so daß verständlich ist, daß eine optische Absorption in diesem Gebiet den kathodischen Photostrom erhöht. Die Diffusion der Cu^+-Ionen wird also genau dann verstärkt, wenn vor der diffundierenden Front Elektronen erzeugt werden. Im Fall, daß die Elektronenkonzentration hinter der diffundierenden Front erhöht wird, werden die Cu^+-Ionen abgebremst. Wenn nun unter Belichtung Elektronen an die Oberfläche gebracht werden, hemmt dies die Diffusion der bereits in die Elektrode eingedrungenen Cu^+-Ionen weg von der Oberfläche. So erklärt sich die gemessene Verringerung des Diffusionskoeffizienten unter Belichtung. In der Flachbandsituation ist kein elektrisches Feld mehr vorhanden, das die Cu^+-Ionen in das Volumen beschleunigen kann. Aus diesem Grund setzen die anodischen Photoentladeströme bei Belichtung mit weißem Licht bei Potentialen positiver als das Flachbandpotential V^*_{oc} ein.

Dieser hier experimentell gefundene Mechanismus zeigt, wie durch Belichtung die Bewegung von Ionen in einem Halbleiter beeinflußt werden kann.

Für die Energieumwandlung ist dieser Einfluß des Lichtes auf die ionischen Transportvorgänge ungünstig. Er bewirkt, daß das Absorptionsgebiet mit hoher Ausbeute mit $[M^+ + e^-]$ beladen wird, behindert aber die

Diffusion dieser Spezies in das Volumen der Elektrode. Anstrebenswert sind deshalb Anordnungen, die aus Schichten bestehen, die gerade so dick sind, wie die größte Absorptionslänge des eingestrahlten Lichts. Dadurch wird allerdings die in einem Ladezyklus gespeicherte Energie stark begrenzt.

Eine weitere Möglichkeit, diese Schwierigkeit zu umgehen, besteht darin, Systeme zu entwickeln, die bei Aufnahme eines Gastatoms die Energielücke vergrößern, bzw. die Hauptabsorption nach kürzeren Wellenlängen hin verschieben. Durch diesen kooperativen Effekt würde erreicht werden, daß die Photonen immer vor der diffundierenden Front Ladungsträger erzeugen, die die Gastionen dann beschleunigen können. Hinter der diffundierenden Front würde die Absorption wieder zunehmen, sodaß dort neue Ionen lichtinduziert eingelagert werden könnten. Die Photointerkalationsreaktion wäre an solchen kooperativen Systemen eine zyklische, oszillierende Reaktion.

5.5. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, daß eine in-situ Lichtenergieumwandlung und Speicherung durch eine Photointerkalationsreaktion prinzipiell möglich ist. Die Ausbeute der $Cu_xPS_4/CuCl/Cu_yS$-Zelle ist jedoch aus mehreren Gründen sehr gering. Die Kristalle sind, was Ladungsträgerlebensdauern anbelangt, nicht optimiert, d.h. sie enthalten neben den angestrebten Cu^+-Ionen als Trapzentren noch Verunreinigungen und Fehlstellen, die als Rekombinationszentren wirken.

Die Sättigung der Photospannung V_{ph} mit der Lichtintensität zeigt, daß die Photospannung auch durch die geringe Barriere V_{so} limitiert ist. Nach (22) kann V_{so} vergrößert werden, wenn die Ionenaktivität in der Elektrode erhöht wird.

Eine Möglichkeit, höhere Photospannungen zu erzielen, besteht demnach darin, andere Atome als Kupfer einzulagern, deren Ionen eine größere Aktivität in der Elektrode haben.

Hauptsächlich limitiert ist die Energieausbeute der Photointerkalationszelle durch die ionischen Transportprozesse in der Elektrode:

a) Wenn nicht genügend Ionen für die interne Photoreduktion nachgeliefert werden, rekombinieren die lichtinduzierten Ladungsträger.

b) Wenn die eingelagerte und reduzierte Spezies nicht schnell genug in das Volumen der Elektrode diffundiert, werden die Cu^+-Ionen an der Oberfläche als metallisches Kupfer abgeschieden.

Da die Ionen schnellstens mit thermischer Geschwindigkeit von einem Gitterplatz zum anderen springen können, ist der Komponenten-Diffusionskoeffizient nach oben hin begrenzt. Die Maximalwerte für D_K liegen in der Größenordnung 10^{-5}cm²/sec /55/. Das würde nach der Einstein-Relation bei Zimmertemperatur einer elektronischen Beweglichkeit von $5 \cdot 10^{-4}$cm²/V_{sec} entsprechen. Selbst wenn die effektive Beweglichkeit der Atome in gemischten Leitern durch den Enhancement-Faktor $\tilde{W}$ bis zu vier Größenordnungen höher sein kann, ist die Elektronenbeweglichkeit in guten Halbleitern wie GaAs (μ = 8800 cm²/Vsec) oder Si (μ = 1500 cm²/Vsec) immer noch um zwei bis drei Größenordnungen höher. Damit kann eine PIC in der Anordnung von Fig.9 nie die Ausbeute einer Festkörper- oder elektrochemischen Solarzelle mit konventionellen Halbleitern erreichen.

Allerdings muß beim Vergleich der beiden Systeme bedacht werden, daß die konventionelle Solarzelle in der Regel noch eine Batterie zur Energiespeicherung nachgeschaltet hat. Dadurch, daß in diesen Systemen die beleuchtete Fläche, wo die möglichst effiziente Energieumwandlung geschehen soll, nicht identisch ist mit der Fläche für die Energiespeicherreaktion, kann durch Vergrößerung der inneren Oberfläche die Energiespeicherreaktion bei kleinerer Stromdichte ablaufen, als es die Energieumwandlungsreaktion muß.

Auch für die PIC müssen Strukturen mit großer innerer Oberfläche entwickelt werden, die es erlauben, die resultierende Interkalationsstromdichte zu senken.

Ein weiteres Problem stellen die geringen Entladestromdichten dar. Dies ist hauptsächlich durch eine Schwierigkeit bedingt, die prinzipieller Art ist: um die positiven geladenen Ionen zur Grenzfläche zu transportieren muß Arbeit gegen das elektrische Feld in der Raumladungszone verrichtet werden. Nach 4.2. ist die Raumladungszone in diesem Fall auch verarmt an positiv geladenen beweglichen Ionen. Um die Ionen an die Oberfläche zu bringen, muß die Bandverbiegung wieder rückgängig gemacht werden. Das äußert sich als eine Überspannung für die Entladereaktion. Der Entladestrom muß deshalb in der Elektrode von neutralen Atomen getragen sein, die durch die Raumladungszone bis an die Oberfläche diffundieren, wo sie oxidiert werden.

Wenn der Strom in der Elektrode nur aus einem Ionenstrom besteht, kan eine PIC in dieser Form keine Energie umwandeln, da als EMK maximal das Photopotential erhalten werden kann. Für das Photopotential benötigt man aber eine Barriere mit mindestens derselben Höhe wie das Photopotential, wenn man den Anteil, der für die Ladungstrennung notwen-

dig ist und der die erforderliche Barriere noch weiter vergrößert, vernachlässigt. Bei kurzgeschlossenem äußeren Kreis würde also die EMK der Zelle im Idealfall gerade ausreichen, um diese Barriere zu überwinden.

Ganz allgemein gesagt, benötigt man für die lichtbetriebene Ladereaktion eine Grenzfläche mit nicht-ohmschen Verhalten; die Entladereaktion muß jedoch über eine Grenzfläche mit ohmschen Verhalten ablaufen.

Aus dieser Schwierigkeit, die ganz symmetrisch auch bei Photodeinterkalationszellen zu erwarten ist, können nur Elektrodenanordnungen helfen mit verschiedenen Grenzflächen für die Lade- und Entladereaktion.

Während sich an der Grenzfläche, wo die Ladereaktion ablaufen soll, eine ionische und elektronische Verarmungsschicht ausbilden muß, muß an der Grenzfläche, an der die Entladereaktion abläuft, analog zum ohmschen Rückkontakt einer herkömmlichen Solarzelle eine Anreicherungsschicht entstehen, die eine hohe ionische Leitfähigkeit hat.

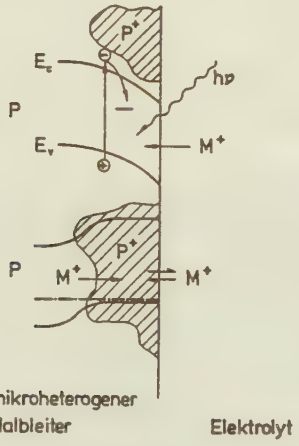


Fig.32 Mikroheterogene Elektrodenstruktur

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, diese Bedingung praktisch zu realisieren. Z.B. kann dies mit einer mikroheterogenen Elektrodenstruktur geschehen, wie sie in Fig.32 dargestellt ist. Die schraffiert eingezeichneten Bereiche müßten p dotiert sein, um so die Ausbildung einer Verarmungsschicht zu verhindern. Die Entladereaktion läuft dann über diese Bereiche ab, während die Photointerkalationsreaktion in den schwächer dotierten Bereichen stattfindet.

In den Übergangsgebieten p/p^+ bilden sich elektrische Felder aus, die den Transport der Ionen aus den Gebieten, wo sie photointerkaliert werden, in die p^+-Zonen verstärken. Um eine Verringerung der lichtbeschienen Fläche und damit eine Reduzierung der Ausbeute zu vermeiden, müssten die p^+-Bereiche im abgeschatteten Gebieten liegen, die zwangsläufig dann entstehen, wenn lamellenartige Elektrodenstrukturen hoher innerer Oberfläche verwendet werden.

Eine andere Möglichkeit sind Membrananordnungen, wie sie in Kapitel 6 erörtert werden.

5.6. Andere Elektrodenmaterialien: Photodeinterkalation von Cu

Da die Materialparameter, insbesondere auch die Energielücke von Cu_3PS_4 für solare Anwendungen nicht ideal sind, wurden eine Reihe anderer Verbindungen einer Untersuchung unterzogen. Eine Übersicht über die untersuchten Verbindungen ist im Anhang zu finden.

Im folgenden Abschnitt soll ein Beispiel für eine Photodeinterkalationsreaktion von Cu gegeben werden, wie sie für ein n-leitendes Elektrodenmaterial erwartet wird.

5.6.1. Elektrodenmaterialien aus dem Cu, In, Se - System

Da Bornit (Cu_5FeS_4) als Elektrodenmaterial geeignet ist, aber wegen der kleinen Energielücke als Photointerkalationskathode nicht zu verwenden ist, wurde versucht, die Energielücke durch Ersatz von Fe durch In zu vergrößern. Daß dies möglich ist, zeigt der Übergang von $CuFeS_2$ (Eg = 0.8 eV) zu $CuInS_2$ (Eg = 1.5 eV), das als Solarzellenmaterial hohe Energieausbeuten liefern kann /56/.

Die Züchtung von Kristallen mittels Gastransport gelang jedoch nur in dem System Cu, In, Se. Ein Hinweis für die Existenz einer bei Zimmertemperatur stabilen Verbindung Cu_5InSe_4 ergab sich aus einem Phasendiagramm, das von Bachmann et al publiziert wurde /57/.

Das Ausgangsmaterial für die Kristallzucht wurde in einer Quarzampulle (Länge 340mm, Durchmesser 10mm) aus den Elementen synthetisiert. Kupfer und Indium waren zuvor im Molverhältnis 5:1 bei 950°C in einem Bornitridschiffchen unter Vakuum aufgeschmolzen worden. Das Selen wurde durch Sublimation gereinigt und dann in einem Quarzschiffchen in die Ampulle gegeben. Während der Synthese befand sich das Cu/In-Schiffchen auf einer Temperatur von 1000°C, das Selenreservoir auf 400°C. Nach 54h hatte der Cu/In-Barren abreagiert. Nach wiederholtem Aufschmelzen des Barrens in der Ampulle entstanden an der Oberfläche oktaedrische Kristalle, wie sie auf dem Foto in Fig.33 zu sehen sind.

Diese oktaedrischen Kristalle zeigten keine Photoeffekte. Deshalb wurde versucht, durch Gastransport aus dem Synthesematerial Kristalle zu züchten. Als ein geeignetes Transportmittel erwies sich In_2Cl_3, wobei zu 8.26 g Synthesematerial 20 mg In_2Cl_3 zugegeben wurde. Die Nährphase befand sich während des chemischen Transports auf einer Temperatur von 850°C, der Transportraum auf 700°C. Die Kristallzucht dauerte 52 h. Am kalten Ende bildeten sich ca. 0.1mm dünne kristalline Plättchen.

Fig.33 Syntheseprodukt des Cu_5InSe_4-Experiments mit oktaedrischen Kristallen nach wiederholtem Aufschmelzen

Diese Kristalle waren n-leitend. Sie wurden mit Indium-Amalgam als Rückkontakt versehen und mittels Ag-Epoxyd auf dem Elektrodenhalter befestigt.

Die photoelektrochemischen Experimente wurden mit demselben Aufbau durchgeführt, wie er unter 5.2 beschrieben ist. Als Elektrolyt diente wiederum eine 0.02 M CuCl-Lösung in CH_3CN mit 0.1 M TBAPC als Leitsalz.

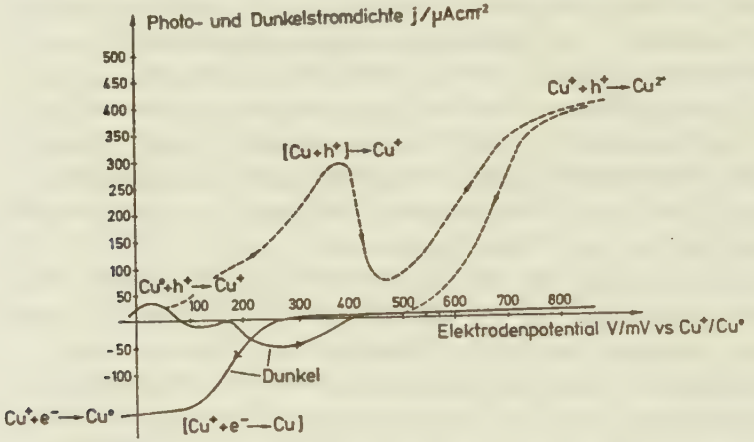


Fig.34 (Photo)stromdichte in Abhängigkeit vom angelegten Elektrodenpotential für einen mit In_2Cl_3 gezüchteten Kristall. Eingezeichnet sind die Photo- und Dunkelprozesse in den jeweiligen Potentialbereichen.

Die (Photo)strom-spannungscharakteristik dieser Elektroden (Fig.34) zeigt anodische Photoströme, die in einem Potentialbereich OV bis 500mV vs Cu^+/Cu^0 der Photodeinterkalation von Kupfer zugeordnet werden können. Diese Photoströme nehmen bei einem festen Potential mit der Zeit ab und erhalten ihren Anfangswert wieder, wenn zuvor bei einem negativeren Potential Kupfer in die Elektrode eingebaut wird. Für Elektrodenpotentiale positiver als 500mV vs $Cu^+/Cu°$ erhält man zeitlich konstante Photoströme, die nach /45/ der Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} im Elektrolyten zugeordnet werden müssen.

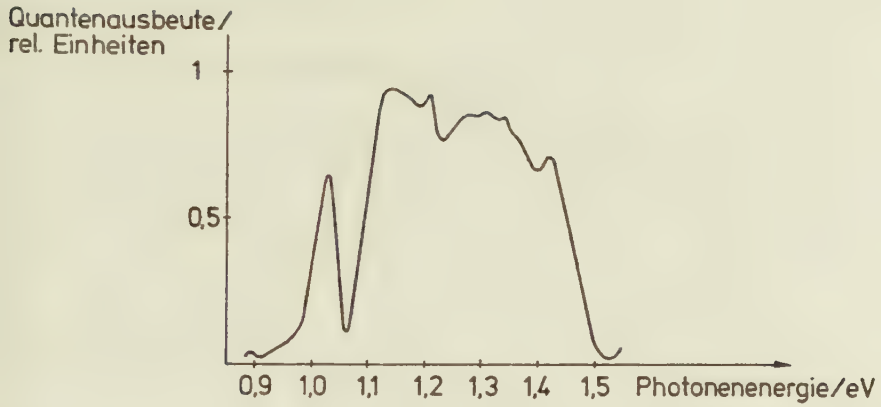


Fig.35 Spektrale Abhängigkeit der Photostromquantenausbeute bei einem Elektrodenpotential von 200 mV vs Cu^+/Cu°

Das Spektrum des Photodeinterkalationsstromes zeigt eine Energielücke von 1.06 eV mit einem direkten Übergang, wobei dann der Peak bei 1.02 eV einer Verunreinigung mit Zuständen in der verbotenen Zone zugeordnet werden muß. Da $CuInSe_2$ eine direkten Übergang bei 1.06 eV aufweist /58/, lag es nahe, die Kristalle mit verunreinigtem n-$CuInSe_2$ zu identifizieren. Guinieraufnahmen der Kristalle und auch der Oktaeder von Fig.33 wiesen die Linien von $CuInSe_2$ und Cu_2Se auf, sodaß man davon ausgehen muß, daß Cu_5InSe_4 bei Zimmertemperatur nicht stabil ist. Dies wurde inzwischen von Bachmann et al bestätigt (Fig.36).

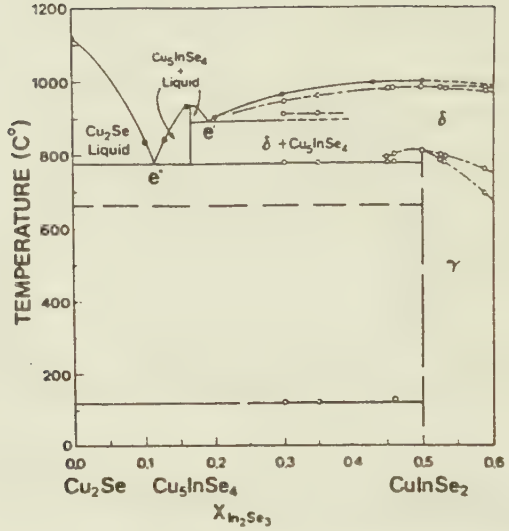


Fig.36 Phasenbeziehungen im System Cu_2Se - In_2Se_3 (pseudobinärer Schnitt) nach /59/.

Nach dem Phasendiagramm von Fig.36 ist Cu_5InSe_4 oberhalb von etwa 800°C stabil. Aus den Guinier-Aufnahmen kann geschlossen werden, daß es sich unterhalb dieser Temperatur gemäß

$$Cu_5InSe_4 \rightarrow CuInSe_2 + 2\ Cu_2Se$$

entmischt. Das so entstandene Elektrodenmaterial kann als ein Beispiel für ein mikroheterogenes Material dienen. An der Stromspannungskurve in Fig.34 ist eine gegenüber dem Verhalten der Cu_3PS_4-Elektroden verbesserte Reversibilität zu erkennen. Leider betrugen die erzielten Photospannungen nur 10 - 50 mV, so daß der Aufbau einer PIC mit diesem Elektrodenmaterial nicht versucht wurde.

6. Experimente zu lichtinduzierten Membranprozessen: Photointerkalation/ Photodeinterkalation von Protonen

6.1. Prinzip der lichtbetriebenen Ionenpumpen

Die Ergebnisse des Kapitels 5 deuten daraufhin, daß für die Energieumwandlung mit lichtinduzierten Einlagerungsreaktionen Membranstrukturen günstig sind, bei denen Einlagerungs- und Auslagerungsreaktionen getrennt an unterschiedlichen Grenzflächen ablaufen.

Solche Strukturen, die bei Belichtung Ionen pumpen, werden in der Natur in den photosynthetischen Membranen und in der Purpurmembran der in Salzseen lebenden Halobakterien gefunden /60,61/.

Es handelt sich hierbei um Protonenpumpen, die unter Belichtung zwischen den beiden Seiten der Membran einen Protonengradienten erzeugen, der die Energie für die ATP-Synthese liefert und der, wie bei den Halobakterien, in Kopplung mit Na^+/H^+ - und Cl^-/H^+ - Ionentauschermembranen Meerwasser entsalzt. Für das Halobakterium sind diese Prozesse in Fig.37 schematisch veranschaulicht.

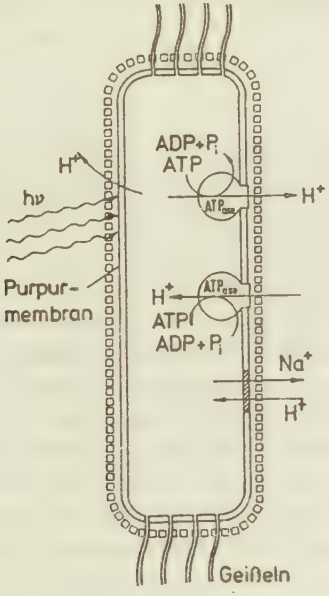


Fig.37 Schema der Photo- und Dunkelprozesse einer Halobakterie

Die Einzelheiten des komplexen molekularen Mechanismus, auf dem der lichtinduzierte Protonentransport der Purpurmembran beruht, gehen über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Es sei hier nur kurz erwähnt, daß die

Purpurmembran Bacteriorhodopsin als photoaktives Molekül enthält, in dem Retinal als chromophore Gruppe an ein Protein (Lysin) über eine Schiffsche Base gebunden ist. Bei Belichtung findet eine Photoisomerisation des 13-cis-Retinal zum all-trans-Retinal statt. Die Schiffsche Base wird in einem Zyklus protoniert und wieder deprotoniert.

Während eines solchen photochemischen Zyklus bleicht das Bacteriorhodopsin aus (Absorptionsspeak 412 nm), um nach Deprotonierung wieder in den Purpurzustand (Absorptionsspeak 570nm) zurückzukehren.

Es gibt bereits zahlreiche Versuche, Protonenpumpen zur solaren Energiegewinnung einzusetzen. So wurde versucht, die Purpurmembran der Halobakterien zu isolieren und auf eine Matrix aufzutragen, um damit unter Belichtung Wasserstoff zu erzeugen /62/.

Auch ein photoelektrochemisches Modellsystem mit einer CdS-Elektrode, in dem indirekt über Ionenaustauschermembrane ein Protonengradient mit Licht aufgebaut wird, ist untersucht worden /63/.

Die Zielstellung in diesem Teil der Arbeit ist es, zu zeigen, wie mit gemischt-leitenden Halbleitern solche Ionenpumpen im Prinzip nachgebildet werden könnten. Damit ein gerichteter Transport von M^+-Ionen zustande kommt, muß die Membran asymmetrisch sein, d.h. es muß ein elektrischer Potentialgradient vorhanden sein, der den Fluß der elektronischen Ladungsträger antreibt, so daß an einer Grenzfläche die Interkalations- an der anderen die Deinterkalationsreaktion abläuft. Wenn die Dicke der Membran kleiner als die Absorptionslänge des Lichts ist, sind beide Prozesse Photoprozesse, wie es in Fig.38 dargestellt ist.

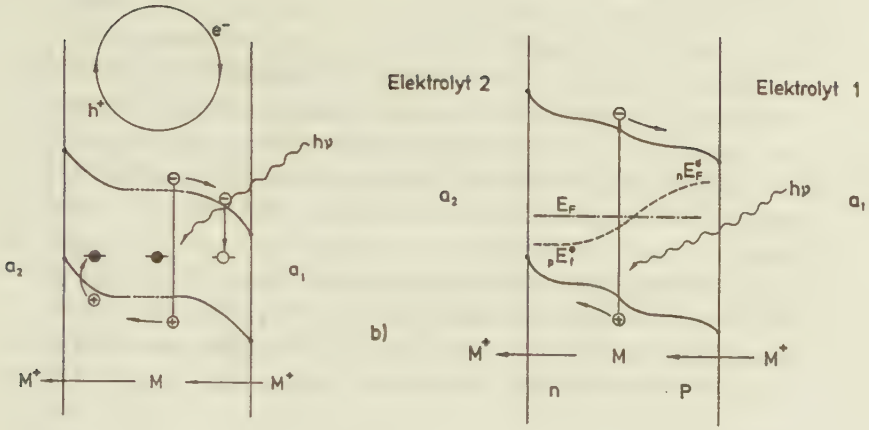


Fig.38 Schema einer lichtbetriebenen Ionenpumpe, wobei ein elektrisches Feld a) über Grenzflächenpotentiale oder b) durch unterschiedliche Dotierung der Grenzflächen bestimmt ist.

Das elektrische Feld kann allein bestimmt sein durch unterschiedliche Oberflächenbandverbiegungen aufgrund des Ausgleichs der elektrochemischen Potentiale der Ionen in der Elektrode mit dem jeweiligen Elektrolyten. Die Ionenpumpe arbeitet dann aber nur, wenn zu Beginn unterschiedliche Ionenaktivitäten a_1, a_2 vorliegen. Nach (22) ist das Photopotential V_{ph} um so größer, je größer dieser Aktivitätsunterschied ist (Fig.38a).

Allerdings ist eine Leerlaufspannung hier hypothetisch, da das innere Feld immer vom Diffusionsfeld der bewegenden Ionen beeinflußt ist, wie es in 5.4 diskutiert wurde. Die Rückwirkung der diffundierenden Ionen auf das elektrische Feld in der Membran schließt die Möglichkeit ein, daß die Transportreaktion eine oszillierende Reaktion wird. Solche oszillierende Reaktionen sind an biologischen Membranen beobachtet worden /12/. Dieser Aspekt soll aber hier nicht weiter verfolgt werden.

Durch Dotierung einer Seite der Membran kann ein zusätzliches elektrisches Feld eingebaut werden (Fig.38b). Die bei Belichtung an diesem p-n-Übergang entstehende Photospannung treibt den Ionentransport durch die Membran an. Beim Ionentransport muß allerdings gegen das elektrische Feld im p-n-Übergang, das zur elektronischen Ladungstrennung benötigt wird, Arbeit verrichtet werden. Diese Verluste werden immer größer je größer der Konzentrationsunterschied der Ionen in den beiden Halbzellen wird, da gemäß 4.2. die Oberflächenbandverbiegung an den beiden Grenzflächen zunimmt. Dadurch wird auch das interne Feld am p-n-Übergang größer, was zwar die Ladungstrennung verbessert, aber dem Ionentransport entgegenwirkt. Daraus ist ersichtlich, daß der maximale Aktivitätsunterschied der Ionen in den beiden Halbzellen durch die interne Photospannung V_{ph} über die Nernstsche Gleichung gegeben ist:

$$V_{ph} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Protonenleitende Halbleiter

Unter den lichtbetriebenen Ionenpumpen sind vor allem die lichtbetriebenen Protonenpumpen von großem Interesse, da Protonen in Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie z.B. in Eis zu finden sind, Beweglichkeiten von $5{,}3 \cdot 10^{-3}$ $cm^2/Vsec$ besitzen können /64/.

Nicht ohne tieferen Grund werden Protonenpumpen universell in der belebten Natur zur Energieumwandlung und -speicherung eingesetzt (Mitchell-Hypothese) /65/.

6.2. Konzepte für die Energieumwandlung mit lichtbetriebenen Protonenpumpen

a) Photoelektrodialytische Systeme

Photoelektrodialytische Systeme müssen neben der Membran LP zum lichtbetriebenen Transport von Protonen auch geeignete anionen(A)- und kationen(K)selektive Membrane enthalten. Solche ionenselektive Membrane werden technisch eingesetzt für die Meerwasserentsalzung und die Wasserreinigung.

Die Membran LP muß nicht nur im Dunkeln den Protonentransport sperren, sie muß auch in jedem Fall den Transport von OH^--Ionen blockieren. Wenn LP diese Eigenschaft nicht hat, kann sie durch physikalischen Kontakt mit einer anionenselektiven Membran für OH^--Ionen sperrend gemacht werden. Bipolare Membrane werden auf diese Weise hergestellt /66/.

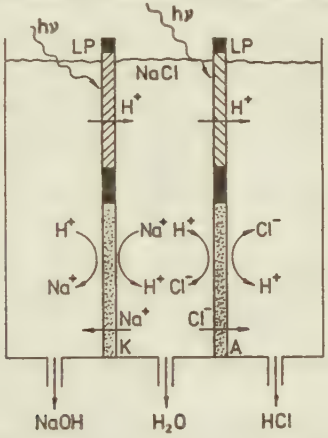


Fig.39 Schema einer photoelektrodialytischen Einheit zur Meerwasserentsalzung

Fig.39 zeigt schematisch eine photoelektrodialytische Einheit, wobei angenommen ist, daß der Elektrolyt eine wässrige NaCl-Lösung ist. In Kombination mit einer Membran K, die Protonen gegen Na^+-Ionen austauscht pumpt die linke Seite Na^+-Ionen aus dem Elektrolyten, während die rechte Seite in Verbindung mit einer Membran A die Protonen gegen Cl^--Ionen austauscht. Dadurch wird die Salzlösung an Ionen abgereichert und es entsteht Natronlauge NaOH und Salzsäure HCl, die getrennt abgeführt werden können. In dem unterschiedlichen pH-Wert von NaOH- und HCl-Lösung ist Energie gespeichert, die mit geeigneten Elektroden wie in /63/ beschrieben

entladen werden kann. Künstliche Membrane, die Protonen gegen Kationen und Anionen austauschen, sind detailliert untersucht /64/.

Elektrodialytische Verfahren sind die energetisch günstigsten Verfahren, um Meerwasser geringer Salzkonzentration zu entsalzen. Ob ein solches Verfahren zur solaren Energiespeicherung ökonomisch ist, ist zu bezweifeln.

b) Quantenthermische Wandler

Die Wasserstoffeinlagerung ermöglicht prinzipiell auch Systeme, bei denen die Elektrolythalbzelle 2 von Fig.36 durch einen H_2-Gasraum ersetzt ist. Die Energieumwandlung erfolgt durch lichtinduzierte Einlagerung von Protonen auf der einen und thermische Desorption von Wasserstoff auf der anderen Seite der Membran. Dies ist in Fig.40 dargestellt.

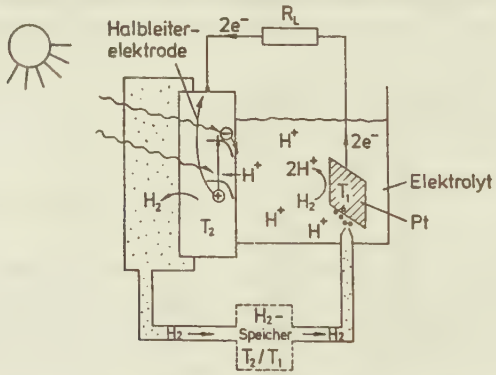


Fig.40 Schema eines quantenthermischen Wandlers mit H_2 als Arbeitsmittel

Bei Vorhandensein einer geeigneten Oberflächenbandverbiegung kann der Desorptionsprozeß auch ein Quantenprozeß sein /65/. Der desorbierte Wasserstoff wird zur Gegenelektrode (z.B. Platinblech) geleitet und dort zu H^+-Ionen oxidiert.

Im Falle einer n-leitenden Halbleiterelektrode kann nur der Desorptionsprozeß ein Quantenprozeß sein. Damit eine Energieumwandlung möglich ist, muß aber dann die Wasserstoffeinlagerung exotherm im Dunkeln erfolgen.

Diese Systeme würden quantenthermische Wandler darstellen. Die Ausbeute eines solchen Wandlers übertrifft theoretisch bei gegebener Temperatur sowohl die durch die Bandlücke begrenzte Ausbeute des reinen photovoltaischen Wandlers als auch die durch den Carnot-Faktor begrenzte Aus-

beute des reinen termischen Wandlers /69/.

Die Zelle kann durch geeignete Wasserstoffspeichersysteme (Metallhydride) als energiespeichernder Wandler arbeiten.

Ein ähnlicher auf der Basis einer Natrium/Schwefel-Batterie arbeitender, thermischer Generator wurde von Weber vorgeschlagen /70/.

Voraussetzung für alle diese lichtbetriebenen Systeme sind geeignete halbleitende und protonenleitende Elektroden, die erst entwickelt werden müssen.

Protonen liegen in Festkörpern meist nicht als freie H^+-Ionen vor, sondern sind kovalent an elektronegative Atome wie O oder N gebunden, sodaß als erster Ansatzpunkt halbleitende Oxide oder Nitride in Frage kamen. Schichtgitterartige Sulfide und Selenide schieden aus, da sich bei der Reduktion H_2S bzw. H_2Se bilden kann.

Da der Protonentransfer aus wässrigen Elektrolyten am leichtesten zu untersuchen ist, sind daher Oxide aufgrund der größeren Stabilität eine geeignete Klasse von Verbindungen.

6.3. Lichtinduzierte Deinterkalation von Protonen an TiO_2(B)-Elektroden

Das in der Photoelektrochemie am meisten bekannte halbleitende Oxid ist TiO_2, das als Modellanode für die Photoelektrolyse von Wasser untersucht wird. Es kommt in vier Modifikationen vor: Rutil, Anatase und Brookit und einer perowskitartigen Struktur (TiO_2(B)), die von Marchand et al. zum ersten Mal dargestellt wurde /71/.

Perowskitartige Strukturen enthalten charakteristischerweise kubo-oktaedrische Hohlräume, die von Kationen wie Na^+. Ba^{2+} und Li^+ besetzt sein können.

6.3.1. Herstellung Struktur von TiO_2(B)

Das Ausgangsmaterial $K_2Ti_4O_9$ wurde durch Erhitzen einer Mischung von KNO_3 und TiO_2 (Anatase) im Molverhältnis 1:2 bei 1000°C (48h) erhalten. Es wird danach hydrolysiert, wobei die entstehende flüssig-feste Mischung drei Tage lang gerührt wird. Das Hydrolyseprodukt, das man nach Filtration und Trocknen im Vakuum erhält kann geschrieben werden:
$K_{2-x}H_xTi_4O_9$ n H_2O, $x \leq 2$, $n \leq x$, wobei nicht bekannt ist, in welcher Form der Wasserstoff im Festkörper vorliegt. Der Wert von x hängt davon ab, bei welchem pH-Wert die Hydrolyse durchgeführt wird. Hydrolysiert man

10^{-4} Mol $K_2Ti_4O_9$ in 0.5 N HNO_3 ergibt sich als $H_2Ti_4O_9$ als Produkt, das auch als $H_3OTi_4O_8(OH)$ geschrieben werden kann, woraus ersichtlich ist, daß es sich durch Abspalten von zwei H_2O-Molekülen in TiO_2 umwandeln kann. Die Wasserabspaltung erfolgt bei 500°C im Vakuum /71/.

Das auf diese Weise gewonnene TiO_2 hat eine Kristallstruktur, wie sie idealisiert in Fig.41 dargestellt ist.

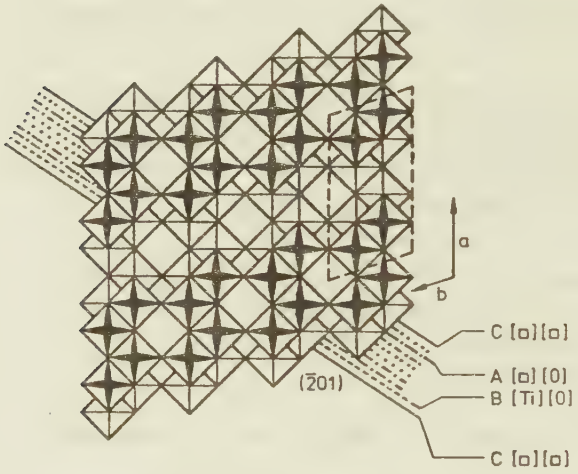


Fig.41 Kristallstruktur von TiO_2(B)

Die Struktur kann aufgebaut werden aus Einheiten vom Typ ReO_3, deren kubooktaedrische Hohlräume nicht besetzt sind. In diese freien Hohlräume können Gastatome wie K., Na, Li eingebaut werden /71/.

6.3.2. Probenpräparation

Da als Ausgangsmaterial nur TiO_2(B)-Pulver zur Verfügung stand, mußten für Elektroden Preßlinge hergestellt werden. In einem hierfür gefertigten Preßwerkzeug wurden Proben von einer Dicke von 0.5mm und einem Durchmesser von 4mm gepreßt.

Die Preßlinge wurden dann in einer evakuierten Quarzampulle (Druck $p=4\ 10^{-5}$mb) bei 400°C, 48h gesintert.

Aus dem Vorzeichen des Seebeckkoeffizienten konnten die TiO_2(B)-Elektroden als n-leitend bestimmt werden. Als Rückkontakt diente eine Indiumamalganschicht, wie sie für n-leitende Proben vorteilhaft ist.

Die Proben wurden dann mit Silberepoxyd (3M) auf einen Elektrodenhalter montiert, wie er in Fig.14 gezeigt ist. Der Elektrodenhalter wurde iso-

6.3.3. Photoelektrochemische Messungen /72a/

Die photoelektrochemischen Messungen wurden in einer Drei-elektroden-zelle mit einer Pt-elektrode als Gegenelektrode und einer Hg/Hg_2SO_4-elektrode (Metrohm) als Referenzelektrode durchgeführt. Als Elektrolyten dienten wässrige 0.1 M Lösungen von K_2SO_4 und Tetraethylammoniumperchlorat (TEAPC) und 0.1 M H_2SO_4, die bei dieser Konzentration rein protonisch leitend ist /72/. Die Elektrolyten wurden während der Messungen mit N_2 gespült, um gelösten Sauerstoff zu desorbieren. Die Strom-Spannungskurven wurden mit einem Potentiostaten (Bank POS 73) erhalten.

Photoströme wurden mit einem Lock-in-Verstärker (EG&G, Modell 128A) verstärkt. Als Lichtquelle diente entweder eine Xenonlampe (Oriel 450W) oder ein Argonionenlaser (Modell 165 Spectraphysics, λ=514.5 nm). Die Photostromspektren wurden mit einem high-intensity Monochromator der Firma Bausch und Lomb aufgenommen, dessen Gitter bei 700 nm geblazed war.

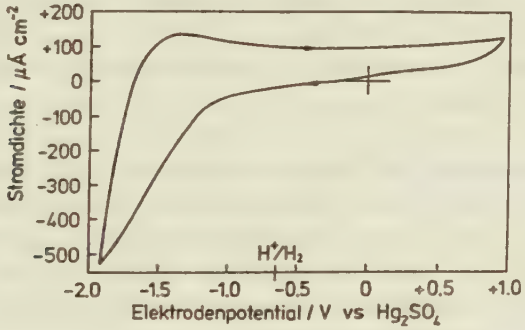


Fig.42 Zyklisches Voltammogramm einer polykristallinen TiO_2(B)-Probe
Die Scanrate betrug 20 mV/sec.

Ein zyklisches Voltammogramm einer polykristallinen TiO_2(B)-Elektrode ohne Belichtung zeigt Fig.42. Bei festgehaltenem negativem Potential V=-1.5V vs Hg_2SO_4 nahm der der kathodische Dunkelstrom mit der Zeit ab, wie es in Fig.43 dargestellt ist.

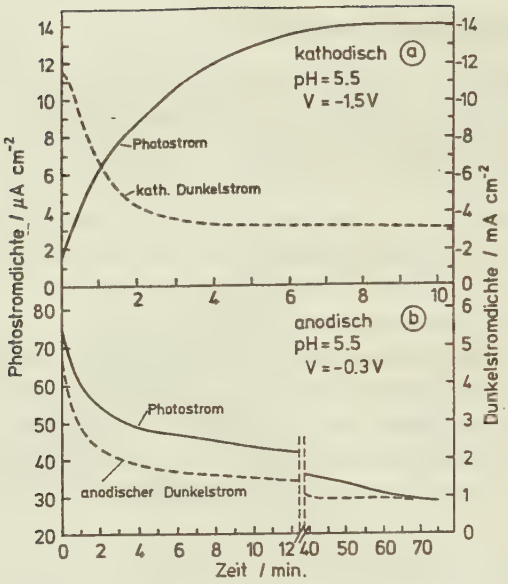


Fig.43 Zeitabhängigkeit von anodischem und kathodischem Dunkelstrom und kathodischem Photostrom

Da dieser Beladungseffekt in allen wässrigen Elektrolyten und auch in der nur protonenleitenden 0.1 M H_2SO_4 auftrat, kann auf eine Reduktion und Einlagerung von Protonen geschlossen werden. Dies wird weiter bestätigt durch eine systematische Veränderung des Einsatzes des Dunkelstroms mit dem pH-Wert. Die Sauerstoffreduktion kann durch die Entgasung des Elektrolyten mit N_2 ausgeschlossen werden.

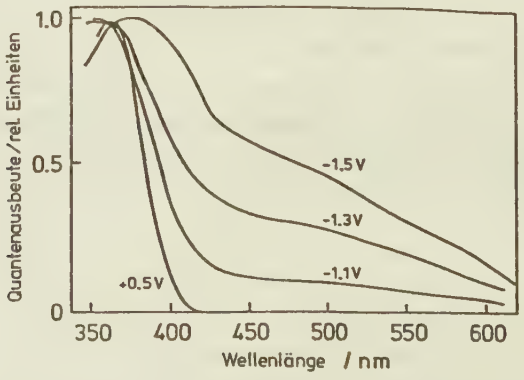


Fig.44 Photostromspektren für verschiedene angelegte Elektrodenpotentiale

Unter Belichtung treten je nach angelegtem Potential zwei unterschiedliche photoelektrochemische Mechanismen auf. Diese Deutung wird durch die spektrale Abhängigkeit des Photostroms bei verschiedenen Gleichgewichtsbeladungen mit Wasserstoff bzw. Elektrodenpotentialen nahegelegt (Fig.42). Die Elektrode wurde, bevor das Photostromspektrum aufgenommen wurde, bei dem jeweiligen Potential ins Gleichgewicht gebracht (Dunkelstrom =0). Bei einem Elektrodenpotential von +0.5 V vs Hg_2SO_4 konnten Photoströme nur durch UV-Licht angeregt werden. Die Absorptionskante im Photostromspektrum entspricht einer Energielücke von 3.0 eV. Die anodischen Photoströme waren zeitlich stabil. Eine Korrosion der Elektrode auch nach einem Stromdurchgang von 3000 C war nicht beobachtbar.

Daraus kann geschlossen werden, daß der anodische Photostrom in diesem Potentialbereich von der bekannten Oxidation von Wasser herrührt. Nach Anlegen von -1.5 V vs Hg_2SO_4 konnte ein ebenfalls anodischer Photostrom beobachtet werden, dem aber ein anderer Mechanismus zugrunde liegen muß. Er nimmt mit zunehmender Wasserstoffbeladung der Elektrode zu, bis er einen Sättigungswert erreicht (Fig.43a). In diesem stationären Gleichgewicht zeigt das Photostromspektrum auch bei kleineren Energien als dem Bandabstand entspricht eine elektronische Anregung. Wird wieder ein Potential von -0.3 V vs Hg_2SO_4 angelegt, fließt ein anodischer Dunkelstrom, während der anodische Photostrom mit der Zeit geringer wird.

Da die Spektren in Fig.44 jeweils auf das Maximum normiert sind, muß angeführt werden, daß die maximale Quantenausbeute ε bei 0.5 V vs Hg_2SO_4 $\varepsilon(0.5V) = 1.4 \cdot 10^{-3}$ betrug, wohingegen sie bei -1.5V $\varepsilon(-1.5V) = 3 \cdot 10^{-2}$ betrug.

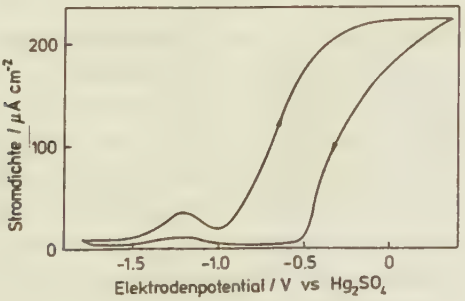


Fig.45 Quasistationäre Photostrom-Spannungskurve mit weißem Licht (Xenon-Lampe)

Fig. 45 zeigt eine mit weißem Licht aufgenommene Photostrom-spannungskurve einer TiO_2(B)-Elektrode. Wegen der großen Dunkelströme mußte der Photostrom mit Hilfe der Lock-In-Technik gemessen werden. Dazu wurde das Potential quasistationär in Schritten von 100mV variiert mit einer Haltezeit von 10sec bei jedem Wert. In Richtung positiver Elektrodenpotentiale nimmt zum einen die Potentialbarriere für die Entladung der Protonen ab, zum anderen setzt die lichtinduzierte Sauerstoffentwicklung ein, was beides zum Anstieg des Photostroms führt.

Der anodische Photostrom nimmt mit der Zeit ab, bis er einen Gleichgewichtswert erreicht, der der Photolyse von Wasser zugeordnet werden kann (Fig.43b). Der Anteil des Photostroms im sichtbaren Teil des Spektrums verschwindet wieder. Parallel dazu ändert sich die Farbe der Elektrode von weiß über grau nach blau, wie es als elektrochromer Effekt auch bei anderen Oxiden z.B. WO_3 bei Wasserstoffeinlagerung beobachtet wird /73/.

Diese experimentellen Fakten lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß es sich bei dem zweiten Mechanismus um eine lichtinduzierte Auslagerung (Deinterkalation) von Protonen handelt.

Um diese Hypothese weiter zu erhärten, wurde ein TiO_2(B)-Preßling (d=0.2mm) zwischen zwei von einander isolierten Elektrolythalbzellen eingesetzt, um Wasserstoffbeladung im Dunkeln und Photodeinterkalation voneinander trennen zu können. Der Preßling wurde dazu auf eine Silberfolie montiert, die anschließend kontaktiert und bis auf die Probe isoliert wurde.

Das Blech mit der Probe wurde auf eine PVC-Platte mit einer zentralen Bohrung geklebt. Die Platte wurde als Trennscheibe zwischen die beiden Halbräume eingeklebt (Fig.46).

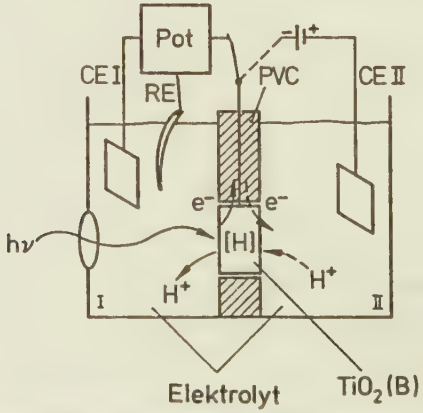


Fig.46 Membrananordnung zur Messung der Photodeinterkalation von H nach erfolgter Interkalation im Dunkeln auf der Rückseite

Die Dichtigkeit der Zelle wurde dadurch geprüft, daß eine der beiden Halbzellen mit gesättigter K_2SO_4-Lösung gefüllt, die andere mit einer $BaCl_2$-Lösung. Auch nach 12h Warten wurde in keiner der beiden Zellen ein $BaSO_4$-Niederschlag gefunden. Die Messung der Wechselspannungsleitfähigkeit zwischen den in die Halbzellen eingetauchten Platinelektroden zeigte den Widerstand der TiO_2(B)-Probe (2 kOhm).

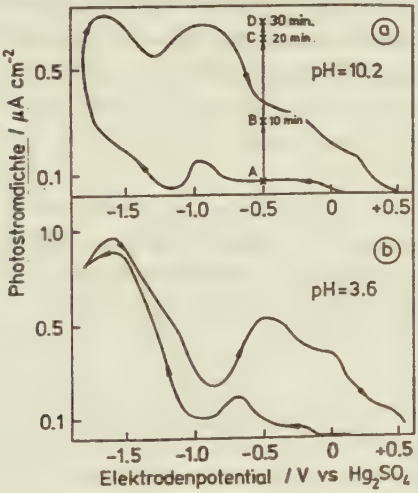


Fig.47 Photostromdichten auf der rechten Seite der Membran in Abhängigkeit von der Ladezeit auf der linken Seite und dem pH-Wert des Elektrolyten in der rechten Zelle. Die Lichtanregung erfolgte mit einem Laser (λ =514.5nm)

Fig.47 zeigt den Photostrom in Zelle 1 in Abhängigkeit von der Beladung der Elektrode mit Wasserstoff in Zelle 2 (Punktfolge A,B,C,D). Zunächst wurde an die Elektrodenoberfläche in Zelle 2 ein Potential von -0.5 V angelegt. Dabei hatte der anodische Photostrom, der durch sichtbares Licht (514.5 nm) angeregt werden konnte, den Wert von Punkt A. Bei offenem Stromkreis in der Zelle 1 wurde eine Spannung von -1,2 V vs Hg_2SO_4 in Zelle 2 angelegt. Dann wurde in Abständen von 10min, 20min und 30min der Photostrom in Zelle 1 bei einem Potential von 0.5 V vs Hg_2SO_4 gemessen, was in Fig.47 den Punkten B, C und D entspricht. Der sichtbare Anteil des Photostroms (514nm) ist somit eindeutig korreliert mit der Wasserstoffeinlagerung. Die unter quasistationären Bedingungen

aufgenommenen Photostrom-Spannungskurven aus Fig.47 zeigen eine Verschiebung der Photostrompeaks entsprechend der Änderung des pH-Werts (59mV/pH).

Es wurde versucht, durch Kapazitätsmessungen das Flachband-Potential von TiO_2(B) zu bestimmen. Die Kapazitäts-Spannungskurven konnten jedoch nicht durch Mott-Schottky-Plots ausgewertet werden. Ein Grund hierfür kann die hohe Zahl von Defekten und Oberflächenzuständen in dem polykristallinen Material sein. Die Kapazität der Anordnung stieg mit zunehmender Wasserstoffbeladung, was auf zusätzliche positive Ladungsträger in der Raumladungszone zurückgeführt werden kann.

6.3.4. Diskussion

Die Photoströme im sichtbaren Teil des Spektrums nach der Einlagerung von Wasserstoff können über die Bildung von Zuständen in der verbotenen Zone erklärt werden, wie es in Fig.48 dargestellt ist.

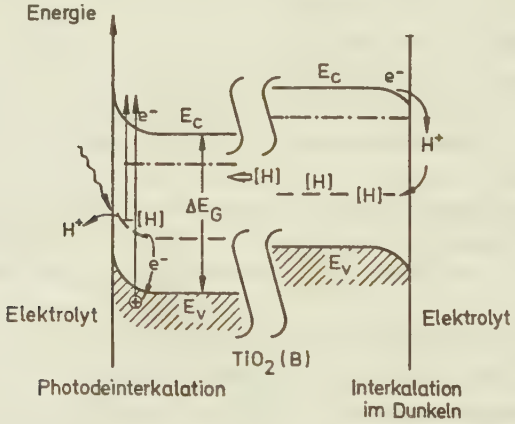


Fig.48 Darstellung der Photodeinterkalation von H aus TiO_2(B) in einem Bänderschema entsprechend der experimentellen Situation von Fig.46

Diese Zustände entsprechen in dieser Deutung Elektronen einer TiO_2-Wasserstoffbindung. In einer Ti_4O_9-Schicht der TiO_2(B)-Struktur gehört einer der neun O-Atome nicht einem TiO_6-Oktaeder an und kann deshalb leicht eine Bindung mit dem Proton eingehen.

Die Elektronen müssen in dieser Bindung lokalisiert sein, da andernfalls ein Ladungstransfer ins Leitungsband unter Belichtung nicht möglich wäre. Durch die optische Anregung dieser Elektronen wird die Beweglichkeit der Protonen erhöht, sodaß sie unter Einfluß des elektrischen Feldes in der Raumladungszone an die Oberfläche gelangen und durch die Grenzfläche treten.

Es erscheint plausibel, diese Zustände mit den Zuständen zu vergleichen, die in 5.4. für die Beschreibung der anodischen Photodeinterkalationsströme eingeführt wurden. Im Falle eines n-leitenden Materials sind diese Zustände wegen der höheren Elektronenaktivität (Ferminiveau näher an der Leitungsbandkante) auch im Gleichgewicht besetzt; im p-leitenden Cu_3PS_4 werden diese Zustände nur im Nichtgleichgewicht, während der Diffusion von Kupfer, besetzt.

Bei einer Interbandanregung können die Löcher im Valenzband die TiO_2-Wasserstoffbindung lockern bzw. brechen.

Neben den lokalisierten Elektronen werden bei der Einlagerung von Wasserstoff auch Elektronen ins Leitungsband abgegeben (n-Dotierung). Ti^{III} wird dabei zu Ti^{IV} reduziert. Die Anregung aus Ti^{III}-Zuständen bewirkt eine blaue Färbung der Elektrode /74/. Die zugehörigen Protonen können keinen Beitrag zum langwelligen Anteil des Photostroms liefern, da die entsprechenden Bindungszustände bereits ionisiert sind.

Eine Energieumwandlung nach dem Prinzip der lichtbetriebenen Protonenpumpe ist mit den zur Verfügung stehenden polykristallinen Elektroden nicht möglich, da Photospannungen von nur einigen mV erzielt werden konnten. Da sich TiO_2(B) bei Temperaturen oberhalb 550°C in die Modifikation Anatase umwandelt, ist eine Züchtung von Kristallen nach den bei Rutil erprobten Verfahren nicht möglich /75/.

6.3.5. Ausblick auf andere oxidische Halbleiter

Da die metalloxidischen Halbleiter generell als n-Halbleiter auftreten, wurde im Hinblick auf den in 6.2. diskutierten quantenthermischen Wandler nach einer Verbindung gesucht, bei der die elektrochemische Protoneneinlagerung bei einem gegen die Wasserstoffnormalelektrode (NHE) positiven Potential abläuft. Aus der Literatur sind die Einlagerungsverbindungen von Li und H in V_2O_5, MoO_3 und WO_3 bekannt. Für diese Verbindungen wurden auch Bildungsenthalpien gemessen, die in der Reihenfolge $H_xV_2O_5$ > H_xMoO_3 > H_3WO_3 abnehmen. Für $H_{0.5}MoO_3$ beträgt die Bildungsenthalpie $-\Delta G = 50$kJ/mol für LiV_2O_5 350kJ/mol /75/.

Aussichtsreiche Verbindungen erschienen daher MoO_3 und V_2O_5.

Die wie unter 6.1. hergestellten Sinterproben von MoO_3-Pulver zeigten keine Photoeffekte.

Schichtgitterartige Kristalle von V_2O_5 wiesen anodische Photoeffekte auf in wässriger 0.1 M K_2SO_4-Lösung als Elektrolyten (Energielücke $E_g = 2.5$ eV). In saurer Lösung löste sich die Elektrode jedoch unter Bildung von VO^{3+}, $V(OH)_4^+$ und mehrkerniger Komplexe auf /77/. Nach Protonenreduktion waren irreversibel keine Photoströme mehr meßbar.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß die untersuchten Metalloxide zwar lichtinduzierte Photodeinterkalation von Protonen erlauben, aber für lichtbetriebene Protonenpumpen nicht geeignet sind. Die weitere Suche zielte auf Materialien ab, die leicht n- und p-dotiert werden können und die Herstellung als dünne Filme erlauben. Halbleitende Polymere, die wie Polyazetylen auch als Elektrodenmaterial für Interkalationsbatterien untersucht werden, könnten diese Bedingungen erfüllen /78/.

6.4. Photointerkalationsexperimente an halbleitenden Polyfurandiylvinylen (PFV)

Die hohe Empfindlichkeit von Polyazetylen gegenüber Oxidation durch Sauerstoff und Wasser machte die Suche nach halbleitenden Polymeren, die in wäßrigen Elektrolyten stabil sind, erforderlich. Besonders aussichtsreich erschienen elektrisch leitfähige Polymere, die bereits Sauerstoffbindungen enthalten.

Für die angestrebte Photointerkalation von Protonen wurde davon ausgegangen, daß bei Molekülen A mit Heterozyklen bei Lichtanregung eine Veränderung der Elektronendichteverteilung auftritt, die die Basizität des Moleküls verändert. Das bedeutet u.a., daß das Gleichgewicht im Dunkeln

$$A + H^+ \rightleftharpoons AH^+$$

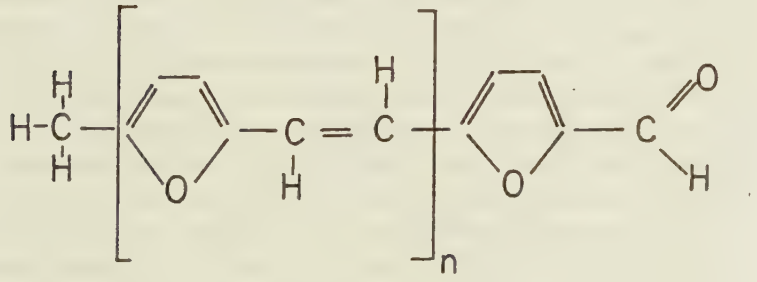
und das unter Belichtung

$$A^* + H^+ \rightleftharpoons (AH^+)^*$$

verschiedene pK-Werte haben (pK für den Grundzustand A, pK* für den angeregten Zustand A*) /79/.

Somit fiel die Wahl auf Polymere, die vom Furanring abgeleitet, Sauerstoff als Heteroatom enthalten.

Eines dieser Polymere ist Poly (2,5)- furandiylvinylen, bei dem die Furanringe durch Vinyleneinheiten verbunden sind. Als Endgruppen fungiert je Kette eine Aldehyd- und eine Methylgruppe. Das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe stellt ebenso wie die Sauerstoffatome der Furanringe eine Bindungsstelle für den einzulagernden Wasserstoff dar:



Gegenüber dem Polyfuran ist das Polyfurandiylvinylen durch die Verkettung über die 2,5-Stellen des Furanringes auch in Gegenwart von H_2SO_4 stabilisiert.

Interessant erschien die relativ hohe Dunkelleitfähigkeit des undotierten Polymers.

An Preßlingen konnte eine Dunkelleitfähigkeit von $10^{-8}(Ohmcm)^{-1}$ gemessen werden. Allerdings zeigte das bis zur Sättigung mit Jod dotierte Polymer nur eine Dunkelleitfähigkeit von 10^{-2} $(Ohmcm)^{-1}$ /80/.

6.4.1. Herstellung von Polyfurandiylvinylenpulver (PFV(kat))

Die Herstellung aus 5-Methylfuran-2-carbaldehyd (Methylfurfural) erfolgt über eine basenkatalysierte Aldokondensation wie sie von R.Bischof und E.Sommer beschrieben ist /80/.

Neben der Freisetzung von Wasser muß von der Methylgruppe bei der Kondenationsreaktion ein Proton abgespalten werden, das von der Base abgefangen werden kann.

Als basischer Katalysator erweist sich dabei KOH als geeignet. Die Synthese erfolgte in Dimethylformamid (DMF, Merck), wobei in einem 250 ml Dreihalsrundkolben 2g Methylfurfural (EGA Chemie, GC-Qualität) in 100 ml DMF gelöst wurden. Der Lösung wurde KOH mit derselben Molarität wie Methylfurfural zugegeben. Die Reaktion erfolgte 20h bei einer Temperatur von 80°C. Das Reaktionsgemisch wurde dann durch eine Extraktionshülse filtriert. Der Filterrückstand wurde anschließend in einem Soxlethextraktor mit Äthanol, Wasser und Aceton erschöpfend 20h extrahiert, um KOH und die monomeren Anteile abzutrennen. Danach wurde das Produkt bei 80°C über Phosphorpentoxid getrocknet.

Die aus der Lösung hergestellten Polymere weisen eine breite Verteilung von Kettenlängen n auf. Es konnten von Bischof et al. Ketten von mindestens n=10 Monomeren massenspektrometrisch nachgewiesen werden /80/.

Als Produkt der oben beschriebenen Synthese erhält man ein schwarzes Pulver, das sich in Dimethylformamid lösen läßt.

Ein Absorptionsspektrum dieser Lösung, das mit reiner DMF als Referenz aufgenommen wurde, zeigt Fig.49.

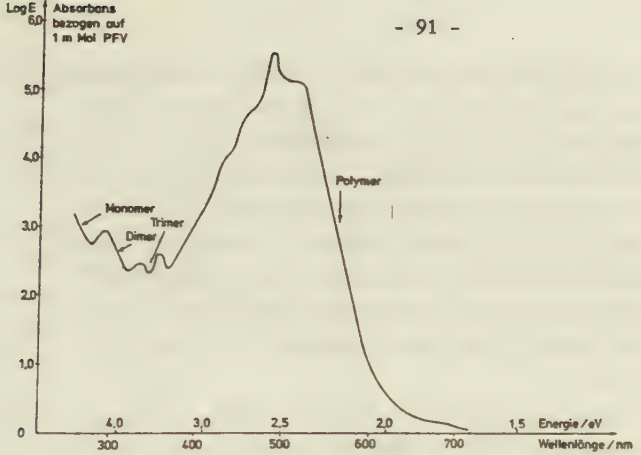


Fig.49 Absorptionsspektrum des in DMF gelösten Polymers (PFV (kat))

Es sind einzelne Stufen im Absorptionsspektrum zu erkennen, die noch deutlicher werden, wenn man die erste Ableitung des Spektrums bildet. Man kann diese Stufen den unterschiedlichen Kettenlängen zuordnen. So hat das Monomer eine Absorptionskante bei 283 nm, das Dimer eine Kante bei 312 nm. Die Kante des Polymers liegt bei 600 nm. Die Verschiebung der Absorptionskante mit der Kettenlänge zeigt eine Delokalisierung der Elektronen längs der Kette an. Die Kante bei 600nm (2.05 eV) entspricht einem $n\pi$ - $n\pi^*$-Übergang einer Kette aus n Kohlenstoffatomen mit $n \to \infty$ /81/.

6.4.2. Probenpräparation

Um aus dem synthetisierten Pulver Elektroden für photoelektrochemische Messungen herzustellen, wurden verschiedene Verfahren angewandt, wobei die Herstellung von Preßlingen wegen der Schwierigkeit, ausreichend dünne Proben zu pressen, nicht in Betracht gezogen wurde.

a) Sublimation

Durch Sublimation können die oligomeren Anteile von den Polymeren abgetrennt werden.

Auf den wassergekühlten Finger der Sublimationseinheit wurden kreisförmige Plättchen aus Kupfer, die mit Gold bedampft waren, mit Silberepoxyd geklebt. Die Sublime, in die das PFV(kat)-Pulver gegeben worden war, wurde über einen Pumpstand mit einer Diffusionspumpe auf einen Druck von 10^{-5} mb evakuiert. Die gesamte Sublimationseinheit wurde

in einem Bad aus flüssigem Paraffin auf 150°C erwärmt. Aus DTA-Messungen ist ersichtlich, daß PFV bis zu einer Temperatur von 250°C thermisch stabil ist /80/. Nach einer Sublimationsdauer von 14h waren die Plättchen mit einer Schicht sublimierten Polymers bedeckt. Aus der optischen Absorption der Schicht konnte geschlossen werden, daß die Schicht aus Dimeren, Trimeren und Tetrameren bestand. Die sublimierte Polymerschicht wies kristallisierte Bereiche auf, was durch ein Pulverdiffraktogramm bestätigt werden konnte. Die Weissenbergaufnahme eines Kristalls ergab ein monoklines System. Eine genaue Aufklärung der Kristallstruktur steht jedoch noch aus.

Das Dimere konnte über ein NMR-Spektrum (Spektrometer: Varian EM 390, 90 MHz) eindeutig als Dimeres von Furandiylvinylen charakterisiert werden (Fig.50).

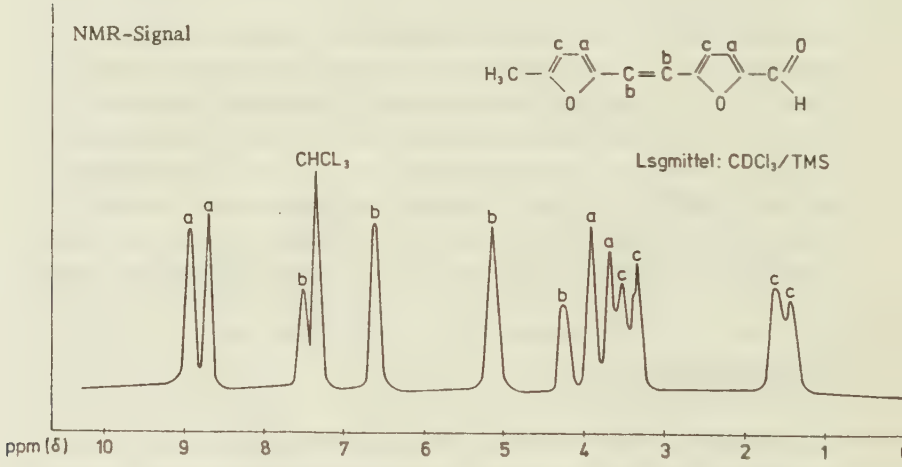


Fig.50 NMR-Spektrum des Dimers. Die Buchstaben a, b, c geben die Zuordnung der Protonen zu den NMR-Signalen wieder.

Die Plättchen wurden abgelöst und auf einen Elektrodenhalter (Fig.14) montiert. Um Lücken in der Polymerschicht durch Aufschmelzen der niedermolekularen Anteile zu schließen, wurde der Probenhalter kurze Zeit (ca. 5sec) auf 50°C erwärmt.

b) aus der Lösung

Die kurzkettigen, oligomeren Anteile sind in Aceton löslich, die polymeren Anteile in Dimethylacetamid (DMAc) oder Dimethylformamid (DMF).

Zur Probenherstellung wurde PFV(kat)-Pulver in DMF bis zur Sättigung gelöst. Auf einen Probenträger (Fig.14), der mit Gold bedampft und mit Silikonkautschuk isoliert war, wurde die freigebliebene Fläche mit einem Tropfen der Polymerlösung bedeckt. Das Lösungsmittel wurde danach im Trockenschrank bei 100°C verdunstet.

c) durch rein thermische Polymerisierung

Durch Auftropfen von Methylfurfural auf einen Probenträger und anschliessender Erwärmung auf 110°C im Trockenschrank entstand eine Polymerschicht, die durch ein NMR-Spektrum nach Auflösen in $CDCl_3$ als PFV charakterisiert werden konnte.

Die Homogenität der Schicht konnte verbessert werden, indem vor der Polymerisation auf dem Probenträger zuvor thermisch hergestelltes Polymerpulver im Methylfurfural gelöst wurde.

Ein Absorptionsspektrum in Lösung deutet darauf hin, daß in den thermisch ohne Katalysator hergestellten Polymerschichten Ketten bis zu drei Monomereinheiten auftreten. Durch Verwendung der KOH als Katalysator kann also ein größerer Polymerisationsgrad erzielt werden. Beide Präparationsmethoden lassen sich verbinden, indem man in Methylfurfural PFV(kat)-Pulver bis zur Sättigung löst. Die Lösung wurde filtriert, auf den Probenhalter aufgetropft und bei 110°C 1h zu einer homogenen Schicht polymerisiert.

Die auf einem Deckglas polymerisierte Schicht besaß, im Vakuum gemessen, eine Leitfähigkeit von 10^{-9} $(Ohmcm)^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie von 0.41 eV, wie es Fig.51 zeigt.

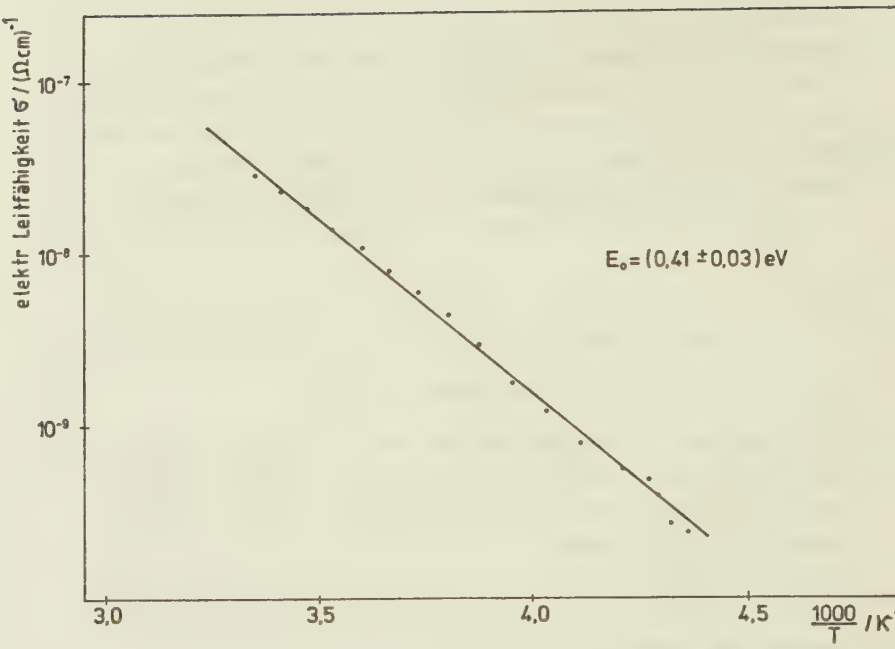


Fig.51 Arrhenius-Auftragung der elektronischen Leitfähigkeit einer thermisch hergestellten PFV-Schicht

d) durch elektrochemische Abscheidung

Es wurde auch versucht, das Polyfurandiylvinylen elektrochemisch aus Lösungen in DMF mit Leitsalzen wie NH_4SCN, NH_4NO_3 und $LiClO_4$ abzuscheiden. Es gelang sowohl an der Kathode, wie an der Anode, Schichten abzuscheiden. Die Schichten waren photoaktiv. Allerdings war aus IR- und NMR tren eine eindeutige Charakterisierung der Schichten als PFV nicht möglich, sodaß auf eine weitere Untersuchung dieser Polymerschichten im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde.

6.4.3. Photoelektrochemische Experimente an Polyfuraniylvinylenelektroden

Fig.51 zeigt Photo- und Dunkelstromkurven einer durch Sublimation hergestellten PFV-Elektrode in einer wässrigen K_2SO_4-Lösung (pH = 5).

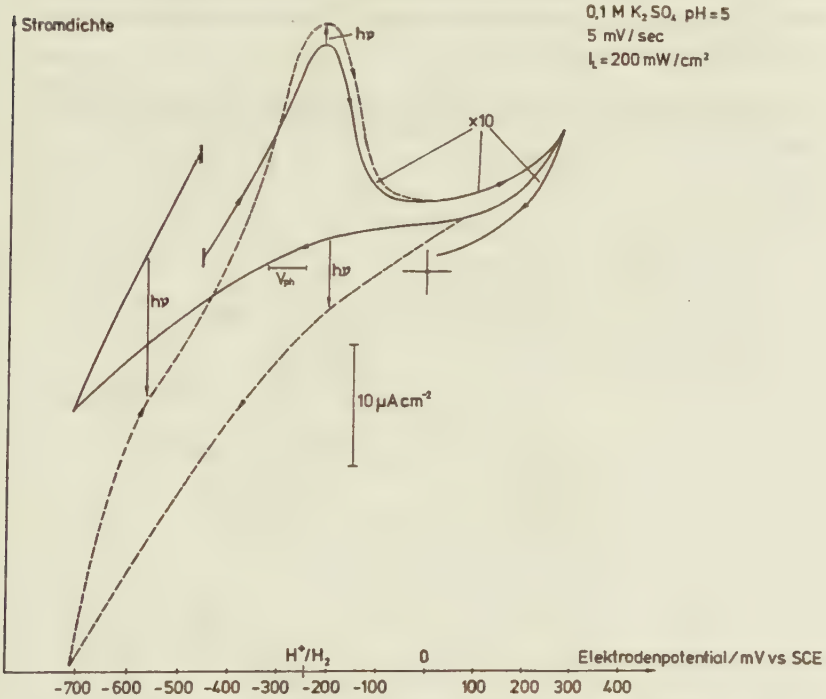


Fig.52 Strom-Spannungskurve einer durch Sublimation hergestellten oligomeren Probe

Der experimentelle Aufbau ist wie unter 6.3.3. Als Referenzelektrode diente eine Kalomelelektrode (SCE).

Die Belichtung erfolgte mit einer 250W Halogenlampe.

Die kathodischen Photoströme setzten bei negativer Scanrichtung ca. 100 mV positiver als das H^+/H_2-Potential ein, wobei bis zu dem Leerlauf - Potential der Elektrode von -350 mV vs SCE anodische Dunkelströme floßen. Die Leerlaufphotospannung betrug 70 mV. Bei einem Potential von etwa 700 mV stieg der kathodische Dunkelstrom stark an (Durchbruch). Nach Umkehr der Scanrichtung floßen anodische Entladeströme. Die Richtung des Photostroms kehrte sich ebenfalls um.

Die Qualität der sublimierten Polymerschichten war nicht gut reproduzierbar. Die Schwierigkeit bestand darin, daß die Schichten meist Löcher enthielten, was zu hohen Dunkelströmen und vernachlässigbar kleinen Photo-

Besser reproduzierbare Ergebnisse wurden mit Schichten erzielt, die nach b) hergestellt wurden. Allerdings konnten diese Schichten erst nach mehrmaligen Auftropfen und Verdunsten von Lösungsmittel dicht geschlossen werden. Dabei gerieten die Schichten so dick, daß sie wegen der geringen Leitfähigkeit elektrisch isolierend waren. Es mußte also eine optimale Schichtdicke gefunden werden.

Die gelang wesentlich einfacher mit rein thermisch polymerisierten Schichten.

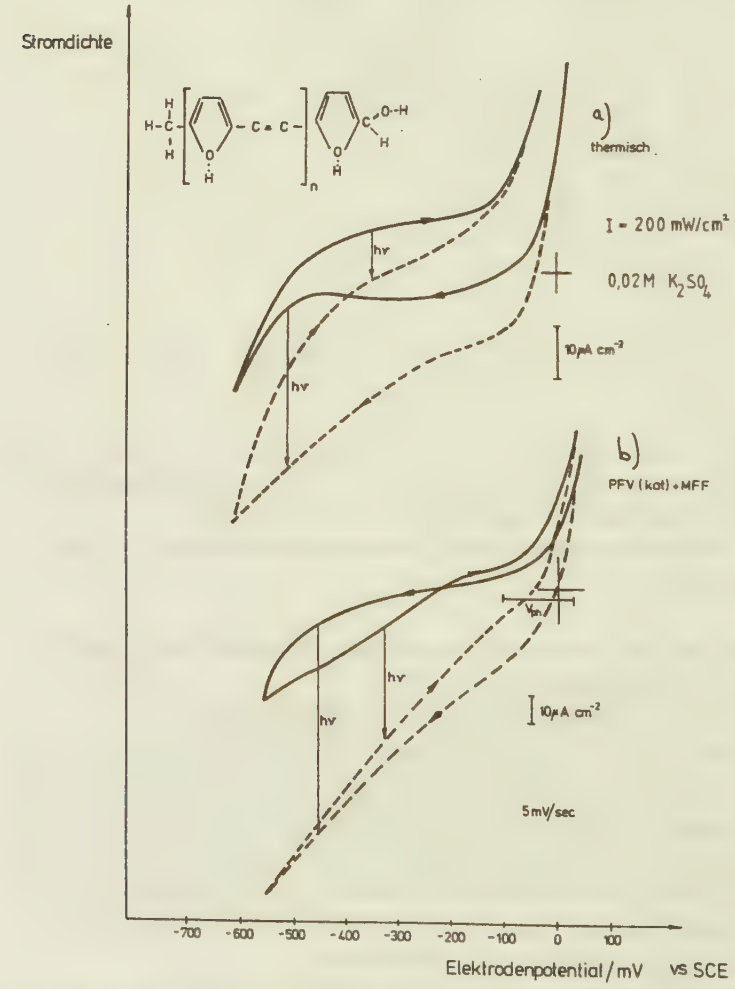


Fig.53 Strom-Spannungskurven von thermisch aus Methylfurfural polymerisierten PFV-Schichten

Fig.53a) zeigt die Strom-Spannungskurve einer durch reine thermische Polymerisierung von Methylfurfural nach 6.4.2c) hergestellten Elektrode. Um den Anteil größerer Kettenlängen zu erhöhen, wurde in Methylfurfural vor der thermischen Polymerisierung auf dem Probenträger über KOH hergestelltes Polymerpulver PFV (kat) bis zur Sättigung gelöst. Es ergaben sich homogene, dichte Schichten, wobei die Schichtdicke je nach der Menge der aufgebrachten Lösung zwischen 1µ und 80µ schwankte. Die Schichtdicken wurden mit einem Schichtdickenmeßgerät der Fa. Elektrophysik (Typ N1) durch eine Ultraschallmethode gemessen. Als Referenz diente je nach verwendeten Rückkontakt eine Messingplatte oder ein Goldplättchen. Die Elektrode von Fig.53b) hatte eine Schichtdicke von 20µ.

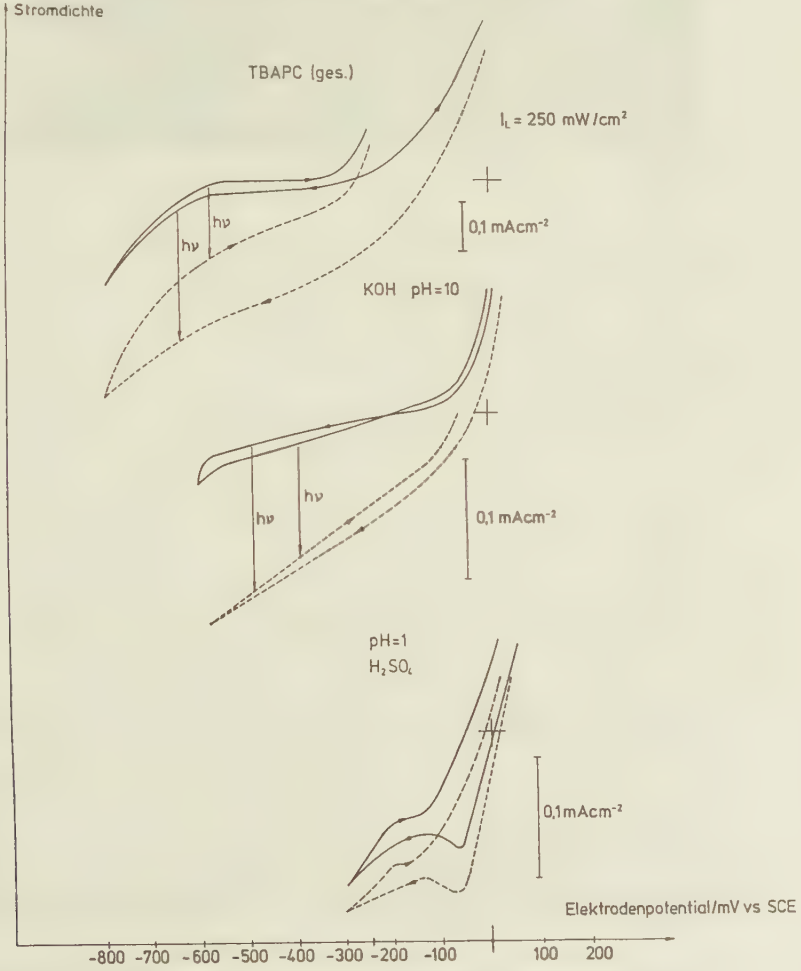


Fig.54 Strom-Spannungskurven einer PFV-Elektrode bei Verwendung unter-

Aus den Photostrom-Spannungscharakteristiken (Fig.54), die in wässrigen Elektrolyten von dem pH-Wert des Elektrolyten abhängen, aber weitgehend unabhängig von dem verwendeten Leitsalz sind, kann auf eine Einlagerung Einund Reduktion von Protonen geschlossen werden. Auch das Auftreten von Photoströmen bei Verwendung der nur protonisch leitenden 1M H_2SO_4 als Elektrolyten, sind eine Bestätigung dieses Reaktionsmechanismus.

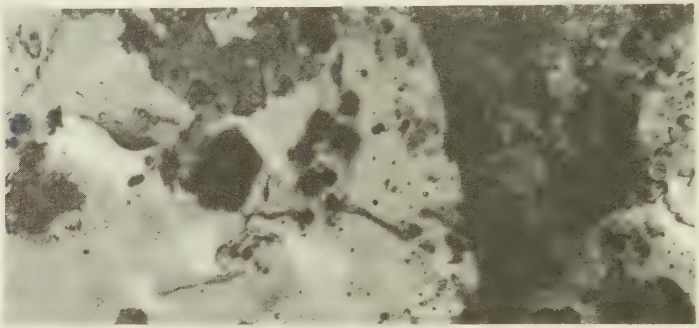


Fig.55 WO_3-Schicht mit aufsublimierten Polyfurandiylvinylen nach Belichtung

Um die Hypothese einer lichtinduzierten Einlagerung von Wasserstoff in PFV zu überprüfen, wurde ein SnO_2-beschichtetes elektrisch leitendes Glasplättchen mit einer 1µ dicken Schicht WO_3 bedampft, die sich bei Wasserstoffbeladung blau färben sollte. Auf diese WO_3-Schicht wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Polymerfilm aufsublimiert. In 0.1 m K_2SO_4(aq) wurde die Schichtenfolge belichtet. Um auszuschließen, daß Protonen durch Löcher in dem Polymerfilm direkt an der WO_3-Schicht reduziert werden, was sich als kathodischer Dunkelstrom äußern würde, wurde ein Potential angelegt, bei dem ein anodischer Dunkelstrom (Protonen, die von der Elektrode in den Elektrolyten übergehen) und ein kathodischer Photostrom floß. Es konnte eine deutliche Blaufärbung der WO_3-Schicht durch eingelagerten Wasserstoff festgestellt werden. Für die lichtinduzierte Reduktion der Protonen kann nur die p-leitende Polymerschicht verantwortlich sein. Fig.55 zeigt das Photo der WO_3- PFV-Schicht. Deutlich ist die Blaufärbung der unter der Polymerschicht befindlichen WO_3-Schicht zu erkennen. Allerdings ist die Haftung der Schichten auf dem leitenden Glas sehr schlecht, so daß sich die Schichten beim Herausnehmen aus dem Elektrolyten ablösten.

Die anodischen Dunkelströme nahe 0V vs SCE können der Entladereaktion zugeordnet werden. Während der Reaktion steigt der anodische Strom

bei konstantem Potential an, was eine Zunahme der Leitfähigkeit bedeutet. Nach Abschalten des anodischen Stroms fällt das Leerlaufelektrodenpotential V_{oc} zunächst zu Werten ab, die negativer sind als das zuvor angelegte Elektrodenpotential, um dann wieder zu positiveren Werten zu relaxieren. Das deutet auf einen Diffusionsvorgang in der Elektrode hin. Dies wird auch durch die im nächsten Abschnitt gezeigten Photostromspektren bestätigt. Solange die Stromdichten kleiner als 1 mA/cm² bleiben, führt eine Polarisierung in diesem Potentialbereich zu einer Erhöhung der Photostromdichte bei nachfolgender negativer Polarisierung. Größere Stromdichten verringern die nachfolgend gemessene Photospannung, was auf eine Erhöhung der Porösität der Elektrode zurückgeführt werden kann. Im Fall eines Messingrückkontaktes kann nach geflossenen Ladungsdichten von 1 C/cm² die Bildung von Hydroxiden am Rückkontakt beobachtet werden.

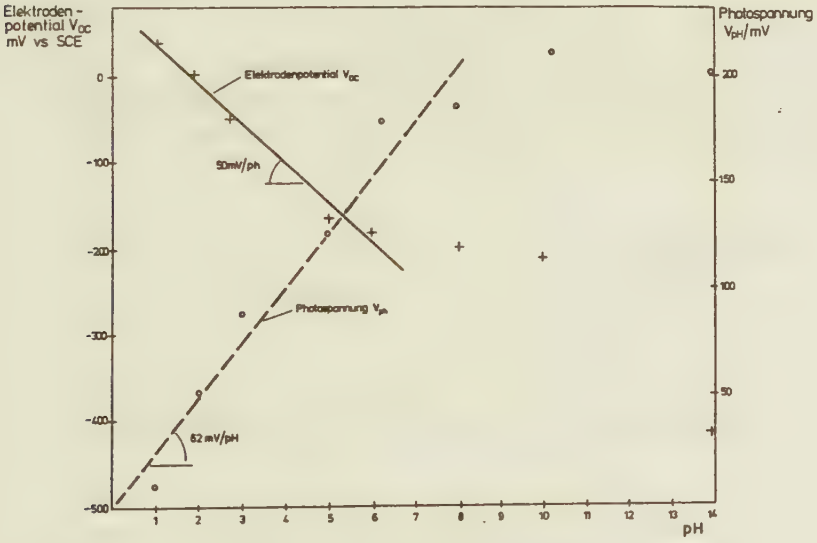


Fig. 56 Abhängigkeit der Photospannung V_{ph} und des Elektrodenpotentials V_{oc} vom pH-Wert des Elektrolyten

Die pH-Abhängigkeit des Elektrodenpotentials V_{oc} und der Photospannung deutet auf eine negative Aufladung der Elektrode mit zunehmenden pH-Wert hin. Durch Austausch von H^+ bzw. OH^- wird dadurch wie in 4.1. (Gleichung

22) ausgeführt, die Bandverbiegung und damit die Photospannung V_{ph} vergrößert.

Die pH-Abhängigkeit des Photopotentials und die Strom-Spannungs-Kurven lassen die Deutung dieses Halbleiter-Elektrolyt-Übergangs als einen protonischen Schottky-Kontakt zu: der Sperrbereich erstreckt sich bis ca. -600 mV vs SCE, der Durchlaßbereich beginnt bei ca. 0 V vs SCE. In der unmittelbar an den Metallrückkontakt angrenzende Schicht wird der Protonenstrom in einen Elektronenstrom umgewandelt. Nur über die protonische Leitfähigkeit ist zu verstehen, warum durch die Elektroden, deren Widerstand je nach der Schichtdicke und der Elektrodenfläche bei einer rein elektronischen Leitfähigkeit von 10^{-9} $(Ohmcm)^{-1}$ zwischen 1 und 10 MOhm liegt, Photostromdichten von bis zu 0.5 mA/cm² fließen können. Mißt man die elektronische Photoleitfähigkeit, so liegt sie in derselben Größenordnung wie die Dunkelleitfähigkeit.

6.4.3.1. Photostromspektren von H_xPolyfurandiylvinylen

Die Photostromspektren weisen bedingt durch die Kettenlängenverteilung und die Mechanismen der Einlagerungsreaktion ein komplexes Verhalten auf.

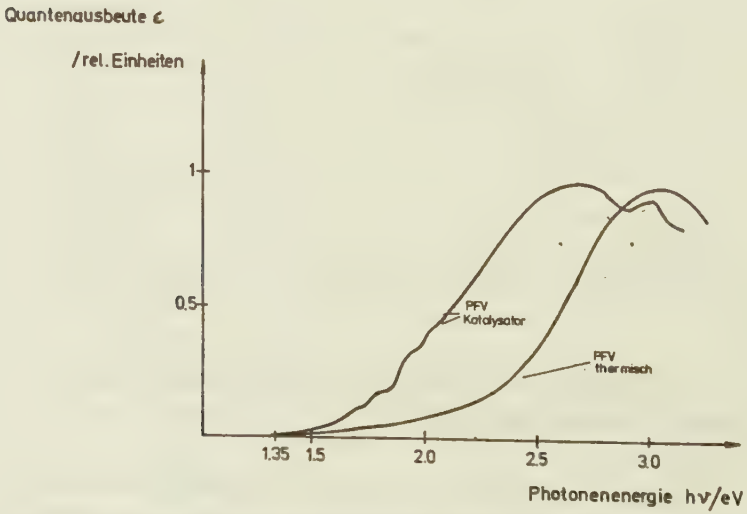


Fig.57 Spektren des Photointerkalationsstroms von unterschiedlich hergestelltem Polyfurandiylvinylen bei einem Elektrodenpotential von -300mV vs SCE

Fig.57 zeigt das typische Spektrum des kathodischen Photointerkalationsstromes von thermisch polymerisierten Proben in wässriger 0.1 M Kaliumsulfatlösung (pH = 5.5) als Elektrolyten. Im Potentialbereich -200 mV < V < -600mV vs SCE sind die Spektren unabhängig vom Elektrodenpotential. Man erkennt die Verschiebung des Maximums des Photointerkalationsstromes, wenn der Anteil der längeren Ketten durch Zugabe von PFV(kat) erhöht wird. Die Quantenausbeute der PFV(kat)-Probe betrug im Maximum 5%.

Das Absorptionsspektrum einer PFV-Schicht zeigt unabhängig von der Herstellungsart einen direkten Übergang bei 1.6 eV (Fig.58). Die polymeren Anteile PFV(kat) bewirken eine Absorption bis weit ins Infrarote, deren Einsatz jedoch wegen der Begrenzung des Spektrometers (λ_{max} = 2200nm) nicht bestimmt werden konnte.

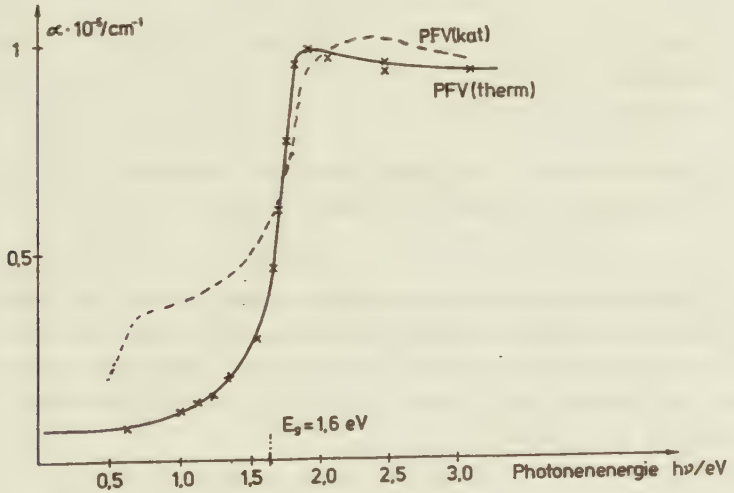


Fig. 58 Absorptionsspektrum einer rein thermisch auf Glas polymerisierten PFV-Schicht. Gestrichelt eingezeichnet ist der Verlauf der Absorption, wenn PFV(kat) zur Ausgangslösung gegeben wird.

Der Vergleich der Absorptionsspektren in der Lösung (Fig.49) mit den Spektren der polymerisierten Schicht (Fig.58), daß es durch die Polymerisation zu einer Kopplung der Ketten kommt, die die Absorption zu längeren Wellenlängen verschiebt. Auf eine starke Kopplung zwischen den Ketten

deutet auch die Tatsache hin, daß es sich um einen direkten Übergang handelt, da für eine eindimensionale Kette eigentlich ein indirekter Übergang erwartet wird /82/. Eine Kopplung der Ketten kann auch über Wasserstoffbrücken erfolgen.

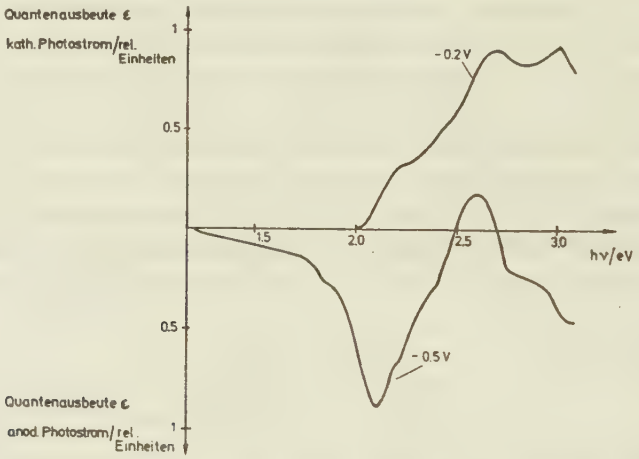


Fig.59 Photostromspektren einer durch Sublimation hergestellten PFV-Probe bei verschiedenen angelegten Elektrodenpotentialen

Die Photostromspektren der sublimierten Probe (Fig. 59) zeigen, daß durch die Einlagerung von Wasserstoff elektronische Zustände erzeugt werden, von denen aus Ladungsträger optisch angeregt werden können, was zu einer Auslagerung von Protonen und damit zu einem anodischen Photostrom führt. Die Erzeugung und Löschung dieser Zustände mit der Wasserstoffeinlagerung ist reversibel.

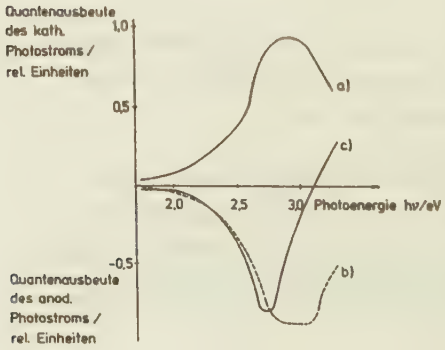


Fig.60 Photostromspektren einer thermisch hergestellten Probe bei unterschiedlichen angelegten Elektrodenpotentialen a) im Gleichgewicht bei -600mV vs SCE b) bei -200mV unmittelbar nach der Polarisierung bei -600mV vs SCE c) bei -200 mV unmittelbar nach der Oxidation bei 140mV vs SCE

Bei den thermisch polymerisierten Schichten, die größere Kettenlängen enthalten und stärker vernetzt sind, ist dieser Effekt nicht so ausgeprägt. Diese Elektroden zeigen ein Verhalten, wie es in 5.4. für Cu_3PS_4 diskutiert wurde. Wird die Elektrode nach einer Ladung von 20 mC/cm² bei -600mV wieder bei -200 mV gemessen, so fließen anodische Photoströme mit dem Spektrum von Fig.60b). Die anodischen Photoströme treten wie die in 5.4. diskutierten anodischen Photoströme nur während der Relaxation der Elektrode in einen neuen Gleichgewichtszustand auf. Sie müßten in diesem Falle mit der Diffusion von Wasserstoff in der Grenzfläche korreliert sein.

Oxidiert man die Elektrode, beobachtet man ebenfalls anodische Photoströme bei Elektrodenpotentialen, bei denen vor der Oxidation kathodische Photoströme gemessen wurden. Fig.60c) zeigt Photostromspektren aufgenommen bei -200mV vs SCE nach anodischer Polarisierung bei 140mV vs SCE (Ladung Q = 100 mC/cm²). Auch hier ergibt die Anregung mit höher energetischen Photonen, die nahe der Oberfläche absorbiert werden, wo wieder Zustände für die Wasserstoffeinlagerung zur Verfügung stehen, einen kathodischen Photostrom, während die tiefer eindringenden Photonen eine Deinterkalation von Protonen anregen.

6.4.4. Experimente mit schwerem Wasser als Lösungsmittel

Wenn die Photoströme der Einlagerung und Reduktion von Protonen zugeordnet sind, muß der Austausch von Wasser (H_2O) gegen schweres Wasser (D_2O) die Photostrom-Spannungskurven beeinflußen.

Fig.61 zeigt den Einfluß des Austausches von Wasser gegen schweres Wasser auf die Strom-Spannungskurven von PFV-Elektroden. In schwerem Wasser verringern sich die Quantenausbeuten um einen Faktor 2 gegenüber den in H_2O gemessenen bedingt durch den kleineren Diffusionskoeffizienten der Deuteronen.

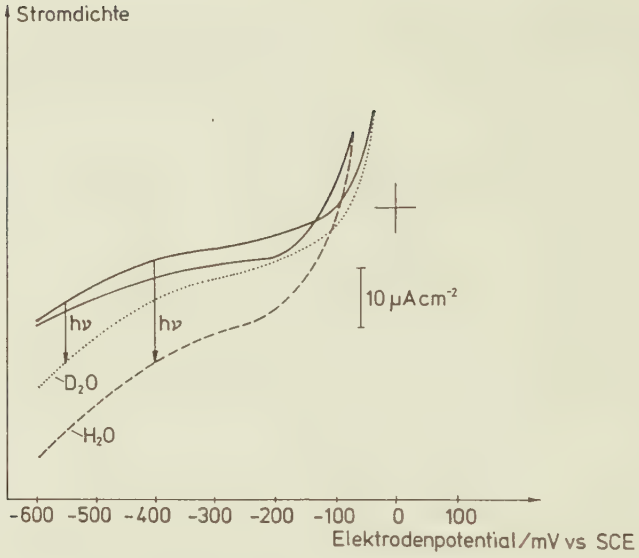


Fig.61 Strom-Spannungskurve einer PFV-Elektrode in 0.1 M K_2SO_4-Lösung in Wasser a) und schwerem Wasser b).

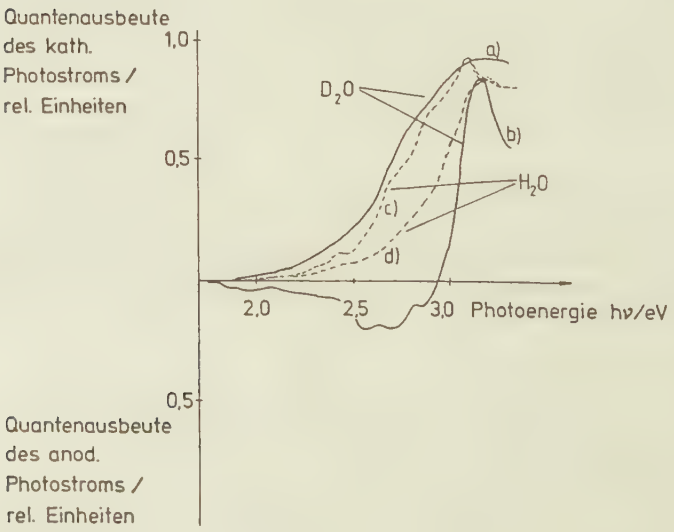


Fig.62 Photostromspektren in schwerem Wasser

Fig. 62 zeigt Photostromspektren, die in schwerem Wasser als Lösungsmittel aufgenommen wurden. Das unmittelbar nach Eintauchen der Elektrode erhaltene Spektrum (Fig.62a) bei -200mV stimmt mit den mit H_2O als Lösungsmittel unter denselben Bedingungen erhaltenen Spektren (Fig.60a) überein.

Nach Polarisierung bei -900mV (Q_{kath} = 10mC/cm²) ergibt sich bei -200mV das Photostromspektrum b) mit kathodischen und anodischen Photoströmen. Dabei fließen anodische Dunkelströme. Wird nun der Elektrolyt wieder gegen eine wässrige K_2SO_4-Lösung ausgetauscht, erhält man bei -200mV kathodische Photoströme mit dem Spektrum von Fig.62c). Die maximale Quantenausbeute ist dabei um den Faktor 2 größer als bei der Deuteriumeinlagerung in Fig.62a). Die Auftragung $(\varepsilon h\nu)^2$ gegen $h\nu$ zeigt eine Verschiebung des Hauptüberganges von 2.6 eV in a) zu 2.9 eV in b). Wasserstoffeinlagerung bei -900mV schiebt die so ermittelte Kante wieder zu einem Wert von 2.6 eV zurück (Fig.62d).

Die Ergebnisse zeigen, daß der Austausch von mit D in der Elektrode nicht nur die Quantenausbeute für die Photointerkalationsreaktion verringert, sondern auch die Photostromspektren beeinflußt. Ein solcher Isotopieeffekt ist nur möglich, wenn eine starke Elektron-Phononkopplung besteht und somit ein Übertrag der optischen Anregungsenergie auf die Protonen bzw. Deuteronen stattfindet.

6.4.5. Experimente mit dotiertem PFV

Um in einer Membrananordnung ein festes elektrisches Feld zur Ladungstrennung aufrechtzuerhalten, ist es notwendig, die zwei Seiten der Membran unterschiedlich zu dotieren. Deshalb wurde versucht PFV mit verschiedenen Stoffen zu dotieren.

Zunächst erfolgte die Dotierung mit Jod aus der Gasphase. Dies führt jedoch zur Zerstörung der Oberfläche der Polymerschicht, was eine Erhöhung des Dunkelstroms bewirkte.

Eine wesentlich kontrolliertere Dotierung kann dadurch vorgenommen werden, daß zu der gesättigten Lösung des thermisch hergestellten Polymers in Methylfurfural der Dotierstoff (J_2, $FeCl_3$) in einer Konzentration von 0.02mg/cm³ zugegeben wurde. Die weitere Herstellung der Polymerschicht erfolgte wie unter 6.4.2. beschrieben. Dieses Dotierungsverfahren ist sehr flexibel und gestattet die systematische Untersuchung der Auswirkung des Einbaues von Metallzentren auf die Photoaktivität und Reaktivität des Polymers. Es ist auf diese Weise weiterhin möglich, große unbewegliche Atome

oder Moleküle in das Polymernetzwerk einzubauen, um so bei pn-Übergängen eine Diffusion der Dotierstoffe zu vermeiden. Dies soll in dieser Arbeit jedoch nicht näher untersucht werden.

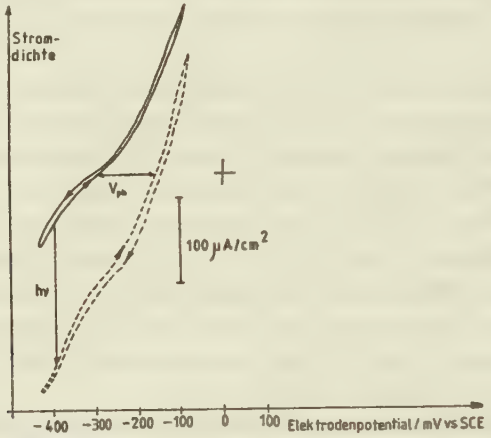


Fig. 63 Strom-Spannungskurve einer Jod-dotierten thermisch polymerisierten PFV-Elektrode

Fig.63 zeigt die Strom-Spannungskurve einer Jod-dotierten Probe, die wie unter 6.4.3. aufgenommen wurde. Aus dem Vergleich mit Fig.53 ergibt sich die Einlagerung von Wasserstoff auch hier als die dem Photostrom zugrunde liegende Reaktion. Mit den J_2-dotierten Proben konnten maximale Leerlaufphotospannungen von 150mV erreicht werden.

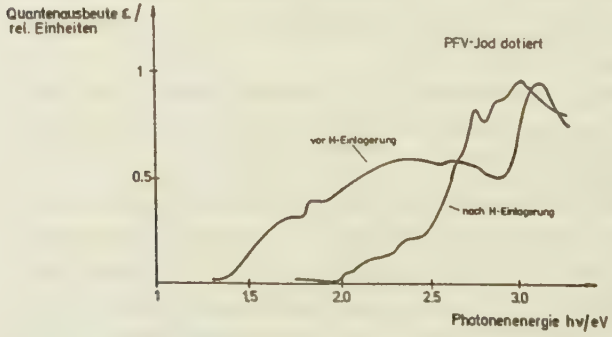


Fig. 64 Photostromspektrum der Jod-dotierten Probe vor und nach Einlagerung von Wasserstoff

Das bei -140mV vs SCE aufgenommene Photostromspektrum (Fig.64) weist eine gegenüber der undotierten Probe erhöhte Quantenausbeute im sichtbaren und infraroten Teil des Spektrums auf. Dadurch läßt sich auch die Erhöhung der Photostromdichte in Fig. 63 gegenüber den undotierten Polymerschichten verstehen. Infolge der Wasserstoffeinlagerung nimmt sowohl die maximale Quantenausbeute wie auch die Quantenausbeute im sichtbaren und infraroten Teil des Spektrums ab. Nach der Polarisierung bei -365mV (Q_{kath} = 500mC/cm²) war die zusätzliche Absorption fast völlig verschwunden (Fig.64).

Offensichtlich werden beim Einbau von Jod in das Polymernetzwerk positiv geladene Defektzustände erzeugt, die durch die Einlagerung von Wasserstoff kompensiert werden.

Die Erhöhung der Quantenausbeute für eine feste Wellenlänge gegenüber dem undotierten Polymer kann mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Jod-dotierung erklärt werden.

Auch bei der Dotierung mit $FeCl_3$ entsteht eine gegenüber dem undotierten Polymer erhöhte Quantenausbeute im sichtbaren und infraroten Teil des Spektrums. Dies ist auch durch die erhöhte Leitfähigkeit zu erklären.

6.4.4. Versuche zur Herstellung dünner Filme für Membrane

Nachdem mit den oben beschriebenen Experimenten gezeigt werden konnte, daß eine lichtinduzierte Einlagerung von Protonen in Polydiylvinylen möglich ist und auch eine Energieumwandlung erlaubt, wurde versucht, die angestrebte Membrananordnung von Fig.38 zu realisieren. Die Schwierigkeit bestand hierbei, dünne und zugleich dichte Filme von PFV herzustellen. Dies gelingt leider nicht in so einfacher Weise, wie im Fall von Polyazetylen oder Polytiophen.

Zunächst wurde versucht, auf geschmolzener KOH als basischem Katalysator Dämpfe von 5-Methylfurfural zu polymerisieren. Dazu wurde in einem Eksikator geschmolzene KOH in einer Petrischale über Methylfurfural in einer zweiten Petrieschale gegeben. Das Ganze wurde für eine Stunde in einen Trockenschrank bei 110°C gegeben. Danach hatten sich auf der KOH dünne rötlich-orange Polymerfilme gebildet. Die Filme waren stark n-leitend. In Kontakt mit Wasser lösten sie sich unter Wasserstoffentwicklung auf. Dies deutet darauf hin, daß die Filme mit Kalium dotiert

sind. Da die Filme in DMF nicht löslich sind, kann das KOH oberflächlich weggelöst werden. In wässrigen Elektrolyten reagiert jedoch das eingebaute Kalium unter Wasserstoffentwicklung.

In Anlehnung an die Langmuir-Blodgett-Technik wurde versucht, monomolekulare Polymerfilme auf einer polaren Flüssigkeitsoberfläche herzustellen. Hierzu wurde das thermisch hergestellte Polymer in CCl_4 gelöst und die Lösung auf Wasser aufgebracht. Das Chloroform verdampfte und es entstand ein rötlicher Film, der sich von der Wasseroberfläche abheben ließ. Die Filme waren jedoch sehr brüchig, sodaß eine Kontaktierung als freistehender Film nicht möglich war.

Daraufhin wurde versucht, die Filme auf einen durchlässigen Träger zu polymerisieren. Als Träger wurden Netze aus Edelstahl und Teflon mit einer Maschenweite von 1µ verwendet. Die auf diese Träger polymerisierten Schichten wurden in die unter 6.3.3. beschriebene Membrananordnung eingebaut. Die auf Edelstahlnetzen polymerisierten Schichten konnten über das Edelstahlnetz kontaktiert werden, sodaß eine Aufnahme von Strom-Spannungskurven möglich war. Die Schichten zeigten ein Verhalten wie in Fig.53 dargestellt. Die Photospannung betrug allerdings nur maximal 30mV. Zwischen den beiden Halbzellen baute sich bei Belichtung keine Photospannung auf. Der Grund hierfür war, daß die Schichten zu dick waren oder sie hatten, wenn sie dünner waren, Poren, die unter dem Mikroskop sichtbar waren.

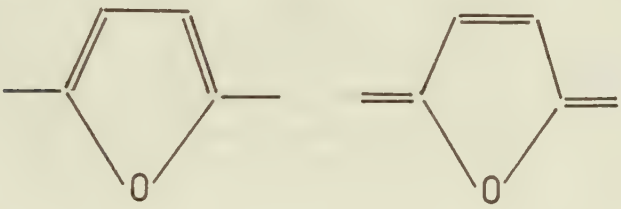
6.4.5. Diskussion der Ergebnisse

Polyfurandiylvinylen erweist sich in der Tat als ein an Luft und in Wasser stabiles elektrisch leitfähiges Polymer. Proben, die mehr als zwei Jahre an Luft gelagert waren, wiesen dieselbe Photoaktivität auf, wie Proben, die neu hergestellt worden waren. Im Vergleich dazu verliert Polyazetylen bereits nach wenigen Stunden durch Oxidation an Luft seine Photoleitfähigkeit.

Die Herstellungsverfahren aus der Lösung gestatteten eine einfache Probenherstellung und eine einfache Dotierung. Allerdings ist zur Zeit die Herstellung freistehender Filme, wie bei Polyazetylen nicht möglich.

Die photoelektrochemischen Experimente bestätigen die Hypothese einer lichtinduzierten Einlagerung von Protonen als die Photoreaktion in wässrigen Elektrolyten.

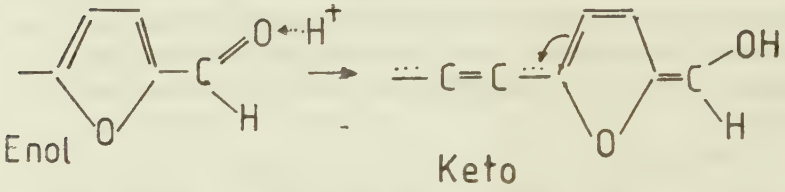
Während in anorganischen Halbleitern, wie sie im ersten Teil der Arbeit untersucht wurden, für die Beschreibung der Photoprozesse von lichtinduzierten Elektron-Lochpaaren ausgegangen werden kann, ist der Charakter der durch Belichtung in organischen Halbleitern erzeugten Ladungsträger noch umstritten. Im Fall von Polyazetylen gibt es zahlreiche experimentelle Hinweise, die eine Beschreibung des Ladungsträgertransport über neutrale, negativ oder positiv geladene Defektzustände mit Solitonencharakter nahelegen /81/. Was den Charakter dieser Defektzustände in Polyfurandiylvinylen anbelangt, so erwartet man keine Solitonenzustände, da die beiden Grundzustände



wegen der Aufhebung der Aromatizität des Furanrings rechts energetisch nicht entartet sind. Als eine Folge der Aufhebung der energetischen Entartung der beiden Zustände können Polaronen und Bipolaronen als hauptsächlich vorhandene geladene Spezies erwartet werden /83/. Wenn diese energetische Entartung nicht vorliegt, erwartet man für den $n\pi - n\pi^*$ Übergang einer linearen Kette von n Kohlenstoffatomen eine Energiedifferenz Eg von minimal 2.5 bis 2 eV ($n \rightarrow \infty$). Denn dann ist ein Peierls-Übergang zu einem Halbleiter mit alternierenden Bindungsabständen und Solitonzuständen bei $2Eg/\pi$, wie bei Polyazetylen, nicht möglich. Nimmt man für die PFV-kette von n Einheiten aus Fig.49 einen Energieabstand Eg=2.05eV, so ist $2Eg/\pi$ = 1.3eV. Bei dieser Photonenenergie liegt etwa der Einsatz der Photoströme (Fig.57). Ebenso liegt die Absorptionskante des PFV mit 1.6eV näher bei dem Wert, der für Polyazetylen gemessen wird (1.5eV) als bei dem Betrag von Eg der energetisch nicht entarteten Polyene. Einen weiteren Aufschluß über den Charakter der Defektzustände in PFV, die für den Ladungstransport verantwortlich sind, können erst aus ESR-Messungen unter Belichtung ergeben.

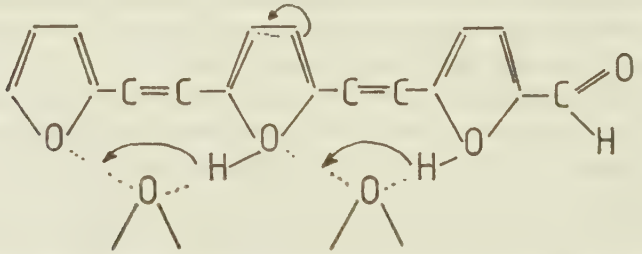
Die Erzeugung eines solchen negativ geladenen Defektzustandes unter Belichtung führt zur Anlagerung von Protonen unter Bildung von OH-Gruppen. Es kann angenommen werden, daß die eingebauten Protonen an die Sauerstoffatome der Furanringe und der Aldehydendgruppe angelagert werden.

Durch die elektrochemische Einlagerung von Wasserstoff und Deuterium werden negativ geladene Zustände erzeugt, von denen aus eine optische Anregung zur Auslagerung von Protonen bzw. Deuteronen (Fig.60) führen kann, wenn ein internes elektrisches Feld diese zur Oberfläche hin bewegt.



Chemisch gesehen wird das Polymer durch Protonierung der Aldehydgruppe von der Enol- in die Ketoform übergeführt. Dabei bedeutet der Ersatz einer C=O-, einer C-C- und einer C-H-Bindung durch je eine C-O-, C=C- und OH-Bindung eine Enthalpiezunahme von 83,7 kJ/mol. Zugleich bewirkt aber die Aufhebung der Aromatizität des Furanringes eine Abnahme der Enthalpie des Systems.

Zwischen den Sauerstoffatomen benachbarter Ketten können sich Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, sodaß sich folgende Struktur ergibt:



Der Wasserstofftransport erfolgt als eine parallele Wanderung eines Protons und eines negativ geladenen Defekts. Es ist plausibel, eine Wanderung der Protonen zwischen den Sauerstoffatomen des Furanringes anzunehmen. Ein Austausch von Protonen zwischen zwei Ketten ist jedoch auch über benachbarte Methyl- und Aldehydgruppen möglich. Die Tatsache, daß die Kondensationsreaktion bereits bei einer Temperatur von 100°C ablaufen kann, deutet darauf hin, daß die Methylgruppe leicht ein Proton abspalten kann, um so zwei Ketten in einer Ebene über eine Wasserstoffbrückenbindung zu verknüpfen. Dies würde zugleich einen Mechanismus für den Ladungsträgertransport zwischen zwei benachbarten Ketten in einer Ebene

darstellen. Das Proton bewegt sich unter Einfluß des elektrischen Feldes in einem Doppelpotentialtopf, der es ihm erlaubt, sich in einer von zwei möglichen Grundpositionen aufzuhalten. Beim Übergang von einer Position in die andere überträgt es an die Kohlenstoffkette, an die es angelagert wird, eine positive Ladung, an die Kette, von der es abgespalten wird, eine negative. Dieser Mechanismus bewirkt im Gegensatz zum Protonenaustausch zwischen den Sauerstoffatomen des Furanringes keinen Nettotransport von Wasserstoff längs einer Kette, da die Protonen in den Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten ja schon vorhanden sein müssen.

Aufgrund der im Vergleich zu anorganischen Festkörpern hohen optischen Absorption ($\alpha \approx 10^5$ cm^{-1}) und der für solare Energieumwandlung idealen Energielücke von 1.6eV stellt dieses Material auch einen interessanten Kandidaten dar für eine an Luft stabile organische Festkörpersolarzelle, wenn es gelingt, durch unbewegliche Dotierung die elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen ohne dabei tiefe Störstellen zu erzeugen.

7. Photoelektrochromie (optische Informationsspeicherung)

7.1. Prinzip der Speicherung optischer Informationen durch photoelektrochrome Systeme

Die zunehmende Verwendung optischer Signale für die Datenübermittlung und -speicherung veranlaßt die Suche nach Bauelementen, mit denen sich optische Informationen reversibel speichern und löschen läßt. Wünschenswert wäre zum Beispiel eine Compakt-disk-platte, die mehrmals mit Licht bespielt und elektrisch wieder gelöscht werden könnte.

Einige Aussichten für eine solche Anwendung bieten photoelektrochrome Systeme, wie sie zum Teil schon untersucht wurden /84/.

Bei einem Teil dieser Systemen werden organische Polymere auf Oberflächen von Halbleiter mit hoher Quantenausbeute aufgebracht und durch Belichtung im Kontakt mit einem Elektrolyten reduziert bzw. oxidiert. Diese lichtinduzierten Redoxreaktionen bewirken eine Änderung der optischen Absorption der Polymerfilme, die durch Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung wieder umgekehrt werden kann /85/.

Das photochrome System kann auch im Elektrolyten gelöst sein, wobei die Redoxraktionen an der Halbleiteroberfläche ablaufen /86,87/.

Anstatt der Polymerfilme ist auch das elektrochrome H_xWO_3 auf die Oberfläche von amorphem Silizium gebracht worden /88/.

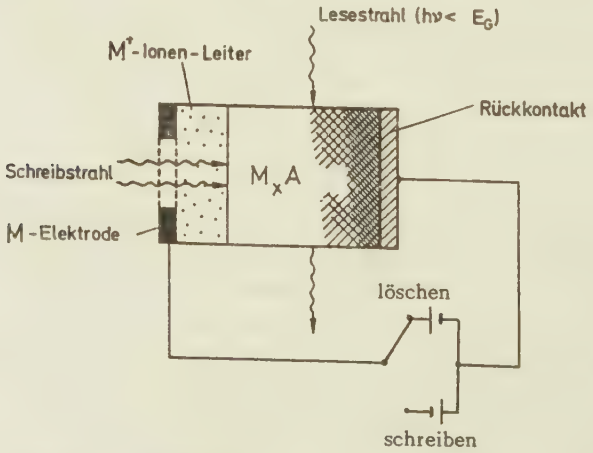


Fig. 65 Optische Informationsspeicherung über eine Photointerkalationsreaktion /89/

Diese Effekte lassen sich auch mit Photointerkalationsreaktionen erzielen, wenn infolge der Interkalationsreaktion eine Änderung der optischen Ab-

sorption eintritt. Die Funktionsweise eines solchen optischen Speicherelements, das ein Bit speichert, ist in Fig.65 dargestellt. Es besteht aus einer Photointerkalationselektrode M_xA, einer Metall M-elektrode, die so dünn aufgedampft, daß sie lichtdurchlässig ist und einem transparenten M-Ionenleiter.

Bei Belichtung mit dem Schreibstrahl ($h\nu > E_g$) wird durch Photointerkalation von M in M_xA die optische Absorption von M_xA geändert; beispielsweise erniedrigt. Die Geschwindigkeit und Ausbeute der Reaktion kann durch anlegen einer äußeren Spannung erhöht werden. Ein Lesestrahl, der eine Energie $h\nu < E_g$ haben muß und jetzt nicht mehr absorbiert wird, liest die zuvor abgespeicherte Information aus. Durch Anlegen einer umgekehrten Spannung wird durch Deinterkalation von M die optische Absorption von M_xA wieder erhöht. Der Lesestrahl wird nicht mehr durchgelassen; die Information ist gelöscht. Somit kann der transparenten Schicht und dem durchgehenden Licht eine logische 1, der opaken Schicht eine logische 0 zugeordnet werden.

7.2. Photointerkalationsexperimente an Argyroditen Cu_6PS_5Hal (Hal=I,Cl,Br)

Die ionenleitenden und halbleitenden Argyrodite zeigen bei Änderung der Kupferstöchiometrie eine Änderung der optischen Absorption /89/.

Kristalle von diesen Verbindungen wurden freundlicherweise vom Kristallographischen Institut der Universität Freiburg zur Verfügung gestellt. Messungen der elektronischen Leitfähigkeit zeigten, daß von den Argyroditen nur die Verbindung Cu_6PS_5I für photoelektrochemische Untersuchungen geeignet ist, da sie die größte elektronische Leitfähigkeit besitzt /90/.

7.2.1. Struktur und Herstellung von Cu_6PS_5I-Kristallen

Die Kristalle wurden durch Gastransport in Gegenwart von flüssigem CuI gezüchtet /91/. Sie haben eine kubische Hochtemperaturstruktur (Raumgruppe F°43m; Z=4) mit einem fehlgeordneten Kupferionenuntergitter. Das idealisierte Anionen-Untergitter, das aus C- und I-Atomen besteht, bildet einen Rahmen von einander durchdringenden Ikosaeder, die ideale und verzerrte Tetraederplätze für die Kationen bieten (Fig.66). In Fig.66 sind zwei dieser Anionentetraeder, die stets eine Fläche gemeinsam haben,

herausprojiziert gezeichnet, sodaß die möglichen Kupferpositionen zu erkennen sind /92/. Die beobachtete Kupfrionenleitung kann als ein hopping-Prozess von Kupferionen zwischen benachbarten Tetraedern angenommen werden. Dabei kann ein Doppeltetraeder, der im Gleichgewicht statistisch von einem Cu-Atom besetzt ist, zwei Cu-Atome in tetraedrischen Positionen aufnehmen /91/.

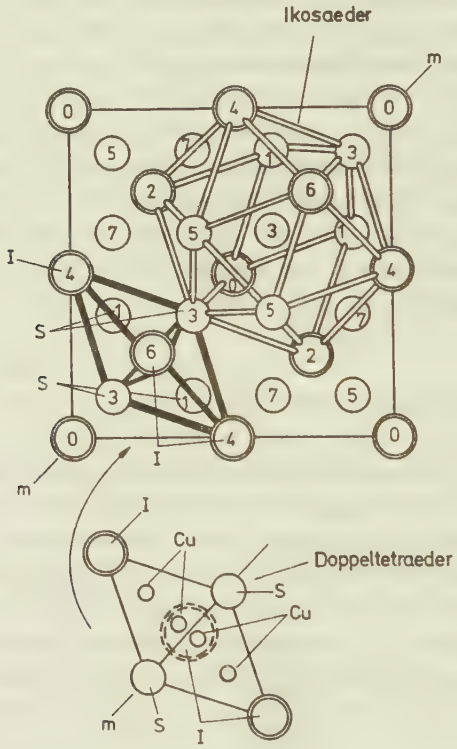


Fig.66 Projektion des idealisierten Anionen-Untergitter von Cu_6PS_5I entlang (100). Die Zahlen geben die relativen Lagen der Atome in Achtel der Einheitszelle an. Einer der 24 Doppeltetraeder ist ebenfalls dargestellt von denen jeder ein Kupferatom enthält, das sich auf den eingezeichneten Positionen befinden kann.

7.2.2. Probenpräparation und experimenteller Aufbau

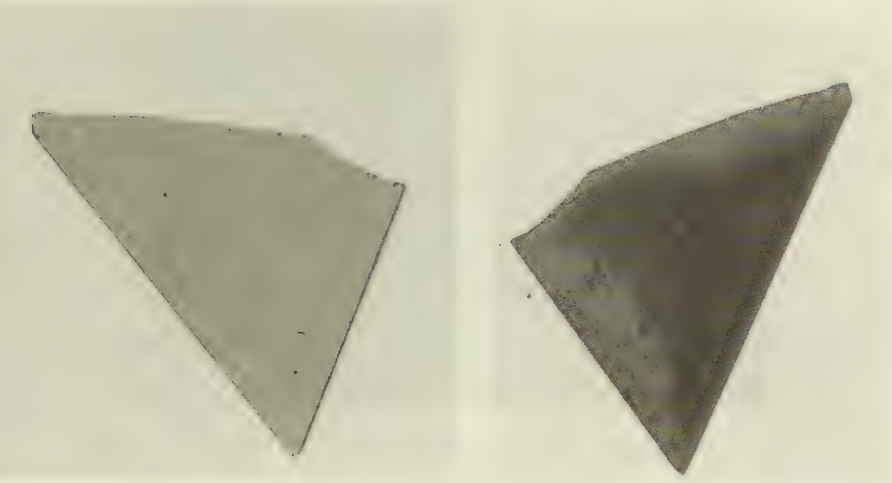


Fig. 67a) Transparenter Cu_6PS_5I-Kristall, b) Opaker, kupferarmer $Cu_{6-x}PS_5I$-Kristall

Die verwendeten Kristalle waren rot-transparente Plättchen mit einer Fläche von 3-4mm² (Fig.67a). Einige der Kristalle wurden bei 50°C mit konzentrierter HNO_3 20min lang behandelt, um Kupfer zu entfernen. Die Salpetersäure oxidiert dabei Cu_6PS_5I zu $Cu_{6-x}PS_5I$ unter Bildung von $Cu(NO_3)_2$. Sowohl auf die unbehandelten wie auf die behandelten Kristalle wurde als Rückkontakt eine 500 Å dicke Goldschicht gedampft.
Die photoelektrochemischen Experimente wurden mit demselben experimentellen Aufbau wie unter 5.2 in einer Handschuhbox durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine 450W Xenon-Lampe. Als Elektrolyt wurde eine 0.01 M CuCl Lösung in CH_3CN mit 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz verwendet.

7.2.3. Experimentelle Resultate

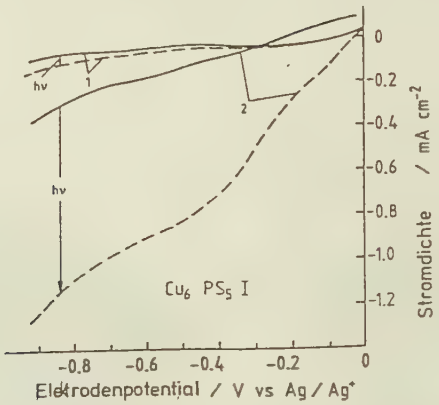


Fig. 68 (Photo)strom-Spannungskurve einer $Cu_{6-x}PS_5I$-Elektrode (1) ohne CuCl im Elektrolyten (2) nach Zugabe von 0.01M CuCl

Die Strom-Spannungskurven einer $Cu_{6-x}PS_5I$-Elektrode in Fig. 68 demonstrieren, daß der Photoprozeß die Reduktion von Cu^+-Ionen ist. Da auch nach einer Ladungsmenge, die 300 Monoschichten Kupfer auf der Oberfläche entspricht, keine Kupferschicht unter dem Mikroskop erkennbar war, muß das Kupfer in die Elektrode eingelagert worden sein.

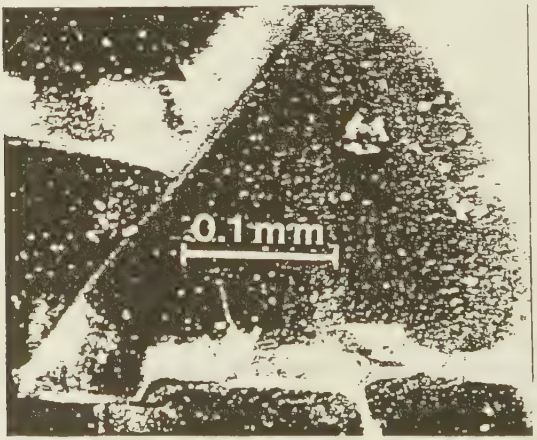


Fig.69a) Aufhellung der kupferarmen Regionen durch Photointerkalation von Kupfer

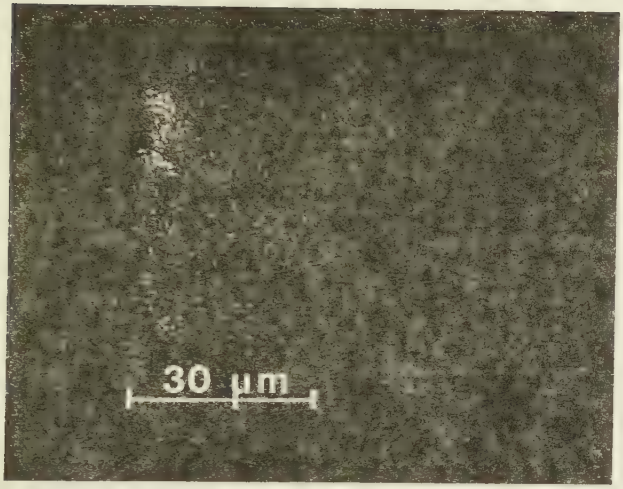


Fig.69b) Mittels quantitativer Röntgenfluoreszens gemessenes Profil der Diffusion von Ag, das durch Belichtung in $Cu_{6-x}PS_5I$ eingebaut wurde

Fig.69 a) zeigt wie sich die Bereiche einer $Cu_{6-x}PS_5I$-Elektrode, wo Kupfer durch Belichtung bevorzugt eingebaut wird, aufhellen.

Die Photointerkalationsreaktion läßt sich leicht nachweisen, wenn man Ag unter Belichtung in die Kupferleerstellen von $Cu_{6-x}PS_5I$ einbaut. Fig.69b) zeigt die Verteilung des Ag in der Elektrode nach der Photointerkalation von Ag aus einer 0.01M $AgNO_3$-Lösung als Elektrolyten und einem Ag-Draht als Gegenelektrode. In der hellen Zone in der linken oberen Bildhälfte betrug der Ag-Gehalt 20 at %.

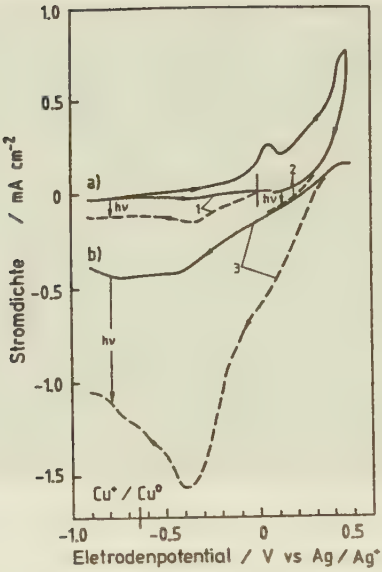


Fig. 70 (Photo)strom-Spannungskurven von Cu_6PS_5I im a) ersten Durchlauf des Potentialbereiches (Potentialänderung 20mV/sec) und b) nach einem vollständigem Durchlauf des Potentialbereiches und einer anschließenden anodischen Polarisierung (20mC/cm²)

Fig. 70 zeigt die Stromspannungskurven von Cu_6PS_5I vor und nach elektrochemischer Deinterkalation von Cu. Die Erhöhung des Photostroms nach der Cu-Deinterkalation ist auf eine Erhöhung der freien Kupferplätze im Gitter und der elektronischen p-Leitfähigkeit zurückzuführen.

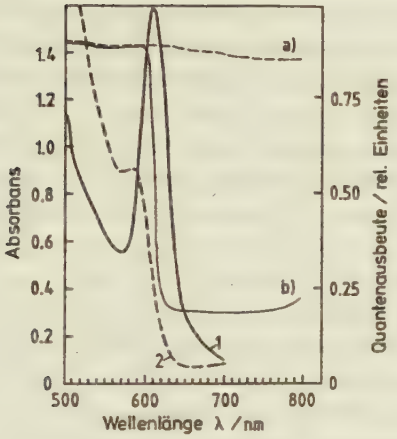


Fig. 71 Photointerkalationsspektren (1,2) und Absorptionsspektren (a,b) von Cu_6PS_5I(1,b) und $Cu_{6-x}PS_5I$ (2,a)

Die Absorptionsspektren von Fig.71 zeigen die Zunahme der optischen Absorption bei Wellenlängen λ = 650nm wenn der Elektrode durch chemische Behandlung oder durch elektrochemische Deinterkalation Kupfer entzogen wird.

Die Energielücke beträgt 2.05 eV. Der Übergang ist ein direkter.

Die Tatsache, daß sich trotz der Verschiebung der Absorptionskante nach Deinterkalation von Kupfer keine entsprechende Änderung des Photostromspektrums ergibt, kann mit der Bildung von Trapzuständen oberhalb des Valenzbandes erklärt werden. Eine optische Anregung vom Valenzband in diese Zustände ist für die erhöhte optische Absorption verantwortlich. Die Ladungsträger sind in diesen Zuständen aber so wenig beweglich, daß sie keinen Beitrag zum Photointerkalationsstrom liefern können.

ESR-Messungen deuten darauf hin, daß die Entfernung von Cu aus dem Cu_6PS_5I-Gitter zur Bildung von I_n^--Farbzentren führt /81/. Ähnliche V_K-Zentren, bei denen die Anregung einer positiven Ladung (Loch) zur optischen Absorption führt, findet man auch bei LiF-Kristallen /93/.

Die Anwendbarkeit dieses photoelektrochemischen Mechanismus für die Speicherung optischer Information hängt entscheidend davon ab, ob es gelingt, dünne Schichten von Cu_6PS_5I herzustellen. Ideal wäre eine Anordnung

kleiner Teilchen von Cu_6PS_5I ähnlich einer photographischen Emulsion, die je eine Informationseinheit speichern würden. Der Austausch von Kupfer zwischen den Teilchen muß verhindert werden durch geeignete Diffusionssperren. In einer technisch einsatzfähigen Zelle muß der flüssige Elektrolyt durch einen festen Kupferionenleiter ersetzt werden.

Zur Herstellung dünner Schichten wurden elektrisch leitende Glasplättchen (SnO_2 bedampftes Quarz) mit 1µm CuI bedampft. In einer Quarzampulle reagierten die Plättchen mit im stöchiometrische Verhältnis eingefüllten P_4S_{10} bei 550°C für 52h.

Es entstanden schwarze Schichten, die keinen Photoeffekt zeigten.

Um den flüssigen Elektrolyten zu ersetzen, wurde versucht, die Verbindung $Cu_{16}Rb_4I_7Cl_{13}$ auf Cu_6PS_5I-Plättchen, die über eine 500 Å Goldschicht kontaktiert waren, aufzudampfen. Die Verbindung besitzt die höchste Leitfähigkeit für Kupferionen unter den zur Zeit bekannten Kupferionenleitern /94/.

Das Pulver wurde aus CuI und RbCl am Kristallographischen Institut der Universität Freiburg hergestellt /95/.

Als Gegenelektrode wurde ein 100 Å dicker Cu-Film gedampft. Die Zuleitungen wurden mit Leitplatin an den Kontaktschichten befestigt.

Die Anordnung zeigte bei Belichtung mit einer Xenonlampe Photoeffekte. Bei Anlegen einer positiven Spannung an die Halbleiterelektrode sperrte die Schichtenfolge den Strom. Ein Übergang von Cu^+-Ionen in den Ionenleiter war folglich stark gehemmt. Bei umgekehrter Polarität der angelegten Spannung ergab sich ein kathodischer Dunkelstrom.

Wurde als Kathode opakes $Cu_{6-x}PS_5I$ verwendet, trat eine Aufhellung bereits ein, ohne daß der äußere Stromkreis geschlossen war. Daraus wurde geschlossen, daß der aufgedampfte Ionenleiter durch starke Abweichungen von der Stöchiometrie eine nicht mehr zu vernachlässigende elektronische Leitfähigkeit erhielt. Die Experimente können sinnvoll nur mit einer Aufdampfanlage fortgesetzt werden, die es gestattet, aus zwei Tiegeln gleichzeitig unter Kontrolle der Raten aufzudampfen.

Um kurze Speicherzeiten zu erzielen, bieten nur Materialien eine Chance, die im opaken Zustand einen großen optischen Absorptionskoeffizienten haben. Dann kann man zu sehr dünnen Schichten übergehen, was die Schaltzeiten verringert, die durch die Diffusion der Ionen bestimmt ist.

Inzwischen ist von Yoshino eine Speicherzelle nach dem Prinzip von Fig.63 mit Polythiophen als photoaktivem Kathodenmaterial und ClO_4^--Ionen als interkalierter Spezies realisiert worden /97/.

8. Überlegungen zu einem theoretischen Modell für lichtinduzierte Ionentransferreaktionen

8.1. Physikalische Aspekte eines mathematischen Modells der Photointerkalationsreaktion

In diesem Abschnitt soll das Modell, das in Kapitel 4 bereits entwickelt worden ist, erweitert und präzisiert werden.

Da bei Photointerkalationsreaktionen Transportprozesse und Redoxreaktionen überlagert sind, wird eine mathematische Behandlung dieser Reaktionen erheblich erschwert. Zusätzlich kompliziert wird die Situation durch den Umstand, daß die Redoxreaktionen im allgemeinen nicht an einer lokalisierten Grenzfläche stattfinden, sondern über einen endlichen Volumenbereich in der Elektrode ausgedehnt sind. Will man das für die Praxis entscheidende Lade/Entladeverhalten der Elektrode mit berücksichtigen, werden die Stromdichten explizit von der Zeit abhängig. Die Stationaritätsbedingung gilt also nicht mehr. Stationäre Stromdichten sind nur im Grenzfall einer unendlich ausgedehnten Elektrode möglich.

Dieser Fall soll im Folgenden näher betrachtet werden, wobei die Vorgänge eindimensional nur in z-Richtung betrachtet werden. Dabei wird von den in 4.2. gemachten Voraussetzungen für eine gemischt-leitende Halbleiterelektrode p-M_xA ausgegangen. Als bewegliche Ionen sollen M^+-Ionen mit dem Elektrolyten ausgetauscht werden.

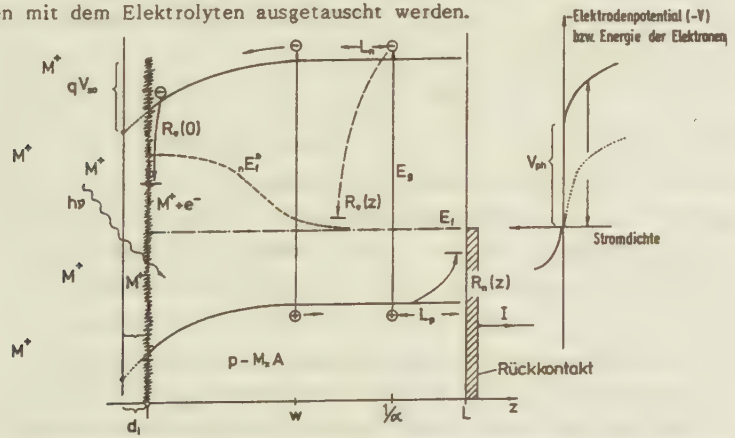


Fig.72 Darstellung der Photointerkalationsreaktion in einem Bänderschema nach dem erweiterten Modell. Rechts eingezeichnet das Strom-Spannungsverhalten des Übergangs im Dunkeln und unter Belichtung

Die gesamte Photointerkalationsreaktion kann aus mehreren Teilschritten aufgebaut werden, wie es in Fig.72 dargestellt ist.

1) Erzeugung eines Elektron/Loch-Paares mit der Erzeugungsrate

$$g(z) = \Phi_o \cdot \alpha \cdot e^{-\alpha z} \qquad (27)$$

wobei Φ_o die einfallende Photonenflußdichte und α der Absorptionskoeffizient Halbleiters für die eingestrahlte Lichtenergie ist.

2) Trennung von Elektronen und Löcher infolge des elektrischen Feldes in der Grenzfläche (Barrierenhöhe V_{so}). Wenn man die direkte Rekombination und Reaktionen über andere Zentren als die M^+-Ionen vernachlässigt, reagieren Elektronen und Löcher gemäß (25) und (26)

$$M^+ + e^-_{h\nu} \rightarrow M \qquad (25)$$

$$M + h^+ \rightarrow M^+ \qquad (26)$$

Die Löcher h^+ umfassen sowohl die durch Dotierung mit Akzeptoren erzeugten Löcher als auch die unter Belichtung zusätzlich entstehenden.

Die Konzentration der M-Atome, der reduzierten Spezies sei mit c_M bezeichnet. Sie ist über $\theta = c_M/c_{Mmax}$ mit dem Interkalationsgrad θ verknüpft.

Die Reduktion (25) erfolge mit einer Rate $R_e(z)c_i(z)n(z)$, wobei n(z) die Elektronen- und $c_i(z)$ die Ionenkonzentration bezeichnet und $R_e(z)$ für eine Einfanggeschwindigkeit steht. Entsprechend läßt sich für die Löcher eine Rate $R_h(z)_{ya}c_M(z)p(z)$, wobei p(z) die Löcherkonzentration bezeichnet. Falls $\int_o^{\alpha-1} R_h(z)c_M(z)p(z)dz = \int_o^{\alpha-1} R_e(z)c_i(z)n(z)dz$ findet keine Photointerkalationsreaktion statt, da keine lichtinduzierte Änderung der Ionenkonzentration erfolgt ist. Infolge der Bandverbiegung ist jedoch stets in der Grenzfläche die Elektronenkonzentration größer als die Löcherkonzentration, so daß $R_e c_i n$ überwiegt. Dadurch wird die Konzentration c_i der beweglichen Ionen M^+ erniedrigt, was zum Eindringen von M^+-Ionen in die Elektrode führt. Der sich in der Grenzfläche einstellende Interkalationsgrad θ entspricht über Armands Formel (6) der Photospannung V_{ph} bzw. V_f.

Es kann aus den Ergebnissen von 5.4. angenommen werden, daß an der Oberfläche stark lokalisierte Energiezustände E_M mit Elektronen besetzt werden, die mit den Ionen M von der Oberfläche weg diffundieren.

Die Geschwindigkeiten $R_e(z)$ und $R_h(z)$ hängen davon ab, wo dieser

Energiezustand E_M relativ zu den Bandkanten E_c und E_v liegt.

Ist $R_h(z)$ groß genug, relaxieren die an die M^+-Ionen gekoppelten Elektronen auf Zustände E_h im Valenzband. In diesem Fall wirkt das eingebaute M-Atom wie ein beweglicher Donator. Das Elektron hat eine höhere Beweglichkeit wie das zugehörige M^+-Atom und es kommt bei der Diffusion zum Aufbau interner Felder E_d, wie in 5.4. erläutert. Durch die Wechselwirkung über diese internen elektrischen Felder ist jedoch die Beweglichkeit der Elektronen auf Zuständen E_h im Vergleich zu der Beweglichkeit der übrigen, in den Bändern mehr oder weniger delokalisierten Elektronen geringer.

Im Fall der starken Lokalisierung der Elektronen ist die Bewegung der reduzierten Spezies M eine reine Diffusionsbewegung, unbeeinflußt von den vorhandenen elektrischen Feldern. Da der Energiezustand seine Lage mit der Diffusion der M-Atome ändert, hängen R_e und R_h von z ab.

Der Einfluß der internen Felder auf die Diffusion der M-Atome wird üblicherweise durch den Enhancementfaktor $\tilde{W}$ erfaßt [siehe(11)]. Das oben Ausgeführte bedeutet, daß $\tilde{W}$ sich aufgrund der lichtinduzierten Änderung der elektronischen Ladungsdichte ebenfalls ändert.

3) Transport der M^+-Ionen im Elektrolyten. Dieser Transportprozeß kann bei flüssigen Elektrolyten im Vergleich zu den wesentlich langsameren Transportprozessen in der Elektrode vernachlässigt werden.

4) Transport der Ionen M^+ vom Elektrolyten bis zu der Stelle z, wo sie reduziert werden. Er erfolgt durch Diffusion in einem elektrischen Feld (Migration). Die Ergebnisse von 5.4. zeigen wie die Migration der Ionen durch Belichtung beeinflußt werden kann.

Der Einbau von Ionen ins Gitter der Elektrode, deren Transport und die Reduktion erfordern eine Energie ΔG, die vom Licht aufgebracht wird. Was den Einbau ins Gitter und die Reduktion anbelangt, wird dies gerade durch Gleichsetzen des Elektrodenpotentials aus (6) mit V_f erfaßt. V_f errechnet sich jedoch erst aus den unten angeführten Bewegungsgleichungen für die Ladungsträger in der belichteten Elektrode.

5) Transport der reduzierten Spezies von der Stelle der Reduktion in das Volumen der Elektrode. Es handelt sich hierbei um eine ambipolare Diffusion (Migration) von Elektronen(Löcher) und M^+-Ionen. Dies kann als Diffusion einer neutralen Spezies M beschrieben werden, wobei die elektrischen Wechselwirkungen wiederum von einem Enhancementfaktor $\tilde{W}$ erfaßt werden kann. Der Einfluß des Enhancementfaktors wird umso größer, je delokalisierter die elektronischen Ladungsträger sind. Auch im feldfreien

homogenen Halbleiter ändert sich im allgemeinen der Enhancementfaktor unter Belichtung zu $\bar{W}^*$, da die elektronischen Ladungsträgerkonzentrationen sich ändern und die Ladungsträger unterschiedliche Beweglichkeiten besitzen. Dies wird in 8.2. näher erläutert.

Für die geladenen Teilchen müssen Diffusions- und Driftbewegungen angesetzt werden. Die Bewegung der neutralen Atome kann durch eine reine Diffusionsbewegung beschrieben werden. Wenn die eingelagerten Atome Elektronen an die Energiebänder abgeben, d.h. als Donatoren wirken, muß die Potentialverteilung in der Raumladungszone unter der Annahme beweglicher Donatoren M und ortsfester Akzeptoren A_k^- berechnet werden. Die Dotierung mit Elektronen erfolgt aus energetischen Gründen in das Valenzband und kompensiert vorhandene Löcher. Durch eine Dotierung in das Leitungsband würde der durch Belichtung angeregte Zustand gewissermaßen gespeichert werden. Dies ist sehr unwahrscheinlich, da die Lebensdauern der angeregten Zustände in der Regel klein sind.

Das Elektron gelangt also über einen lokalisierten Zwischenzustand E_M in das Valenzband, wo es einen Lochzustand E_h gemäß (26) besetzt (kompensiert). Die räumliche Verteilung der Zustände E_M ist bestimmt durch die Diffusion der reduzierten Spezies M.

Für die einzelnen Teilchenstromdichten der Elektronen, Löcher, Ionen und Atome ergibt sich im einzelnen:

Ionen M^+:
$$j_i(z) = -D_{ki}\left(\frac{dc_i}{dz} + \frac{q}{kT}\, c_i \frac{dV_s}{dz}\right) \tag{28}$$

Elektronen e^-:
$$j_n(z) = -D_u\left(\frac{du}{dz} - \frac{q}{kT}\, n \frac{dVs}{dz}\right) \tag{29}$$

Löcher h^+:
$$j_p(z) = -D_p\left(\frac{dp}{dz} + \frac{q}{kT}\, p \frac{dVs}{dz}\right) \tag{30}$$

reduzierte Spezies M:
$$j_M(z) = -D_{ki} \frac{dc_M}{dz} \tag{31}$$

Wenn die Elektronen am M^+-Ion lokalisiert sind, kann sich kein internes Feld aufbauen, d.h. die reduzierte Spezies diffundiert mit dem Komponentendiffusionskoeffizienten D_{ki} der Ionen M^+ ($\bar{W} = 1$).

Für alle Teilchenstromdichten müssen Kontinuitätsgleichungen erfüllt sein:

$$-\frac{dj_i}{dz} - R_e c_i n + R_n c_M \bar{p} = 0 = \left(\frac{\delta j_i}{\delta t}\right) \tag{32}$$

$$-\frac{dju}{dz} + \Phi_o \alpha e^{-\alpha z} - R_e c_i n = 0 \tag{33}$$

$$-\frac{djp}{dz} + \Phi_o \alpha e^{-\alpha z} - R_h c_M p = 0 \tag{34}$$

$$-\frac{dju}{dz} + R_e c_i n - R_u c_M \bar{p} = 0 \tag{35}$$

Wegen der vorausgesetzten Stationarität sind die Zeitableitungen $\frac{\delta j}{\delta t}$ Null. Dabei fließt ein, daß es sich um eine in z-Richtung unendlich ausgedehnte Elektrode handelt, so daß die Änderungen der Parameter wie D_n, D_i usw. infolge der Stöchiometrieänderung vernachlässigt werden können.

Das elektrische Feld $-dV_s/dx$ in der Grenzfläche wird durch die Elektronen und Löcher und durch die Ionen M^+ beeinflußt. Die Poissongleichung ergibt:

$$\frac{d^2 V_s}{dz^2} = \frac{-q}{\varepsilon \varepsilon_o} (c_i + p - n - N_{Ak}) \tag{36}$$

Über dieses interne elektrische Feld erfolgt auch die Wechselwirkung zwischen elektronischen und ionischen Ladungsträgern.

(28) bis (36) ist das allgemeinste Gleichungssystem für die Beschreibung einer eindimensionalen Photointerkalationsreaktion.

Als Randbedingungen müssen für $z \to \infty$ Volumenkonzentrationen für n, p, c_i und c_M angenommen werden. Für $z = 0$ kann c_M nach (6) über die Bedingung berechnet werden:

$$V_s(\theta) = V_s\left(\frac{c_M}{c_{Mmax}}\right) = V_f$$

Für V_f gilt andererseits:

$$V_f = V_s(I) - V_{so}$$

Die Randbedingungen für die Elektronen, Löcher und Ionen an der Stelle $z=0$ ergeben sich aus den Ionentransferraten durch die Phasengrenzfläche für die eine Butler-Volmer - ähnliche Beziehung aufgestellt werden kann (siehe Anhang A.I).

Dieses komplexe Gleichungssystem kann nur numerisch ausgewertet werden. Dies soll jedoch hier nicht unternommen werden.

Im Anhang A.I. wird eine Näherung diskutiert bei der die Reduktion der Ionen nur an einer scharfen Grenzfläche im Innern der Elektrode angenommen wird. Der Effekt der Belichtung auf die Transportprozesse bleibt unberücksichtigt. Man erhält das Verhalten einer photoelektrochemischen Solarzelle, wobei die Stromspannungskurven hauptsächlich bestimmt sind von den Diffusionskoeffizienten der Ionen und Atome im Innern der Elektrode.

8.2. Photodiffusion

Das Gleichungssystem (28)...(36) kann auch möglicherweise eine Erklärung liefern für das an amorphen Halbleiterschichten beobachtete Phänomen, daß die Diffusion von aufgedampften Metallatomen (Silber, Kupfer) durch Belichtung beeinflußt wird /7,8/. Der Effekt kann zum Beispiel für mikrolithographische Zwecke aufgenutzt werden /8/. Auch an Ionenleitern wie ß-$RbAg_4J_5$ wird diese sogenannte Photodiffusion beobachtet /98/.

Aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit müssen jedoch verschiedene Möglichkeiten unterschieden werden, wie es unter Belichtung zu einer Änderung der Diffusion von Ionen bzw. Atomen kommen kann.

Es sind zunächst Grenzflächeneffekte, bei denen Ladungsträger in einem vorhandenen Feld getrennt werden zu unterscheiden von Effekten im homogenen Volumen, wo keine elektrischen Felder vorhanden sind außer denen, die die Ladungsträger bei ihrer Bewegung selbst erzeugen. Der experimentelle Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der ersten Klasse von Phänomen; die zweite Klasse von Phänomen soll dieser Abschnitt theoretisch untersuchen. Die Frage lautet, ob es möglich ist, durch Erzeugung elektronischer Ladungsträger im homogenen Halbleiter die Diffusion von Atomen zu beeinflußen.

Aufgrund der großen effektiven Massen der Ionen kann die direkte Wechselwirkung von Photonen mit Ionen außer bei Protonen eventuell vernachlässigt werden. Die Photon-Ion-Wechselwirkung erfolgt also über die Anregung elektronischer Ladungsträger.

Die Anregung eines Elektrons kann aus einem lokalisierten Zustand E_M erfolgen, der einem an das M^+-Ion gebundenen Elektron entspricht. Das wäre der Fall der Photoionisation, wie er vermutlich in ß-$RbAg_4J_5$ vorliegt.

Durch Belichtung wird die Zahl der beweglichen Ionen erhöht, wodurch sich ein vergrößerter Konzentrationsgradient ergibt, der die Diffusion verstärkt. Entscheidend ist jedoch, daß das Elektron nicht wieder von einem beweglichen Ion eingefangen wird.

Aber auch allein durch die Erzeugung von beweglichen elektronischen Ladungsträger kann die Diffusion der Ionen M^+ beeinflußt werden, dadurch, daß diese Ladungsträger, wenn sie sich unterschiedlich schnell bewegen, ein internes elektrisches Feld aufbauen, das die Ionen beschleunigen kann. Im Fall des amorphen Siliziums /8/ haben die Elektronen eine höhere Beweglichkeit als die Löcher. Wenn also dort, wo Atome ins Gitter eingebaut werden, Elektronen und Löcher erzeugt werden, dann eilen die Elektronen den Löchern voraus. Dadurch baut sich ein internes Feld (Dember-Potential) auf, das positive Ladungen und damit auch die Metallionen in Richtung der Elektronen beschleunigt. Entscheidend hierfür ist, daß der Elektronengradient durch die Belichtung in die gleiche Richtung weist, wie der Ionengradient.

Eine physikalisch etwas andere Situation liegt vor, wenn der Halbleiter homogen senkrecht zur Diffusionsrichtung bestrahlt wird. Dann ändert sich nur die Konzentration von Elektronen und Löchern. Das Demberpotential hat dann keinen Gradienten in Diffusionsrichtung. Da aber der Enhancement-Faktor eine Funktion der elektronischen Ladungsträgerkonzentration ist, sollte auch in diesem Fall eine Änderung des Enhancement-Faktors unter Belichtung erwartet werden.

Auch im Fall der Photoionisation werden zusätzlich e^- erzeugt, die zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der M-Atome beitragen.

Für den Halbleiter p-M_xA sollten die gleichen Voraussetzungen gelten wie in 8.1. Die Belichtung soll mit $h\nu > Eg$ erfolgen. Dabei sei kein äußeres Feld an den Halbleiter angelegt und keine Raumladung vorhanden. Es gelten dann die Gleichungen (28), (29) und (30). Das interne elektrische Feld vermittelt die Wechselwirkung zwischen den Teilchenströmen. Da der Halbleiter lokal neutral bleibt (keine Raumladung), kann das elektrische Feld $-dV_s/dz$ aus der Bedingung der Stromkompensation (charge flux balance) berechnet werden:

$$\sum_{m=i,e,h} j_m z_m = 0 \qquad z_m \text{ Vorzeichen der Ladung} \qquad (38)$$

Durch Einsetzen von (28), (29) und (30) in (38) und Elimination von $-dV_s/dz$ erhält man Gleichungen für die Ströme j_m, die die gleiche Form wie das

1. Ficksche Gesetz haben:

$$j_m = -D_{km}\left[(1-t_m)\frac{\delta \ln a_m}{\delta \ln c_m} - \sum_{j \neq m} t_j \frac{z_i}{z_j}\frac{\delta \ln a_j}{\delta \ln c_j}\right]\frac{d c_m}{dz} \qquad (39)$$

dabei ist $t_m = \frac{\sigma m}{\sigma}$ die Überführungszahl der m-ten Teilchensorte, wobei $\sigma = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_u$ ist. Daraus folgt für den nach (11) definierten Enhancement-Faktor für die Ionendiffusion:

$$\tilde{W} = (1-t_i)\frac{\delta \ln a_i}{\delta \ln c_i} - \sum_{j \neq i} t_j \frac{z_i}{z_j}\frac{\delta \ln a_j}{\delta \ln c_i}$$

Im Falle des p-Halbleiters ist im Dunkeln die elektronische Leitfähigkeit gleich der Löcherleitfähigkeit, so daß

$$1 - t_i = t_h$$

ist. Daher ist $\tilde{W}$ ohne Licht:

$$\tilde{W} = t_h \left(\frac{\delta \ln a_i}{\delta \ln c_i} - \frac{\delta \ln a_h}{\delta \ln c_i}\right)$$

Unter Belichtung werden durch die elektronische Überschußphotoleitfähigkeit

$$\Delta\sigma^* = (\Delta n\, \tilde{u}_n + \Delta p\, u_p)\, q$$

die elektronischen Überführungszahlen zu t_e^* und t_h^* erhöht.
Dabei ist:

$$t_e^* = \frac{\sigma^*_e}{\sigma} = \frac{\sigma_e + \Delta\sigma^*_e}{\sigma + \Delta\sigma^*} \qquad t_h = \frac{\sigma^*_h}{\sigma^*}$$

Dadurch ergibt sich ein Enhancement-Faktor $\tilde{W}^*$:

$$\tilde{W}^* = (t_h^* + t_e^*)\frac{\delta \ln a_i^*}{\delta \ln c_i^*} - t_u^* \frac{\delta \ln a_u^*}{\delta \ln c_i^*} + t_e^* \frac{\delta \ln a_e^*}{\delta \ln c_i^*}$$

$(\tilde{W}^* - \tilde{W})\, D_M$ stellt den Photodiffusionskoeffizienten dar, d.h. die Änderung des Diffusionskoeffizienten der Ionen durch Belichtung dar.

Im allgemeinen muß diese Beziehung einzeln ausgewertet werden, um den Einfluß des Lichts auf den Enhancementfaktor zu berechnen. Um diesen Einfluß zu veranschaulichen, kann man einige vereinfachende Annahmen einführen. So kann man annehmen, daß die Elektronen eine Beweglichkeit haben, die um einige Größenordnungen höher ist als die der Löcher wie es zum Beispiel bei amorphem Silizium der Fall ist. Dann kann man die Änderung der Überführungszahl durch lichtinduzierte Löcher vernachlässigen. Wenn man ferner annimmt, daß das Henrysche Gesetz gilt, d.h. daß die Aktivitätskoeffizienten sowohl für die Ionen wie auch für die Elektronen konstant sind, kann man W* aus den Elektronneutralitätsbedingungen:

$$dc_e = dc_i \qquad (41a)$$

$$dc_h = -dc_i \qquad (41b)$$

erhalten zu:

$$W^* = t^*_e \left(1 + \frac{c_i}{c^*_e + c^*_h}\right) \qquad (42)$$

Ist das Material im Dunkeln ein reiner Ionenleiter ist der Enhancementfaktor Null. Wenn nun bei einem Photoleiter durch Belichtung elektronische Ladungsträger erzeugt werden, wird t^*_e größer Null und damit auch W*. Der Wert von W* hängt nun stark vom Verhältnis $c_i/c^*_e + c^*_i$ ab. Für den Fall, daß elektronische Ladungsträger in geringer Konzentration mit einer hohen Beweglichkeit erzeugt werden, kann W* große Werte annehmen. Das ist gerade bei gemischt-leitenden Halbleitern der Fall. Da c^*_e und c^*_i die Ladungsträgerkonzentrationen im Dunkeln mit enthalten, wird W* um so größer je kleiner die elektronische Dunkelleitfähigkeit ist. Das erklärt, warum Photodiffusionseffekte gerade bei Photoleitern wie amorphem Silizium oder amorphem As_2S_3 beobachtet werden.

Zusammenfassung

Mit ionenleitenden Halbleitern ist es möglich, Ionen unter Belichtung mit einem Elektrolyten reversibel auszutauschen. Diese Photointerkalations- bzw. Photodeinterkalationsreaktionen erlauben eine in-situ Umwandlung und Speicherung von Lichtenergie in Form von elektrochemischer Energie.

Zum experimentiellen Nachweis der Energieumwandlung durch eine Photointerkalationsreaktion wurden Kristalle von Cu_3PS_4 über chemischen Transport mit Halogenen gezüchtet. Die mit Chlor und Brom gezüchteten Kristalle waren p-leitend und wiesen eine Energielücke von 2.3 (± 0.1) eV auf (direkter Übergang). Der Kupferdiffusionskoeffizient wurde bei Zimmertemperatur nach einem Relaxationsverfahren von Wiemhöfer und Rickert für die mit Chlor gezüchteten Kristalle zu $\tilde{D}_{Cu} = 8.75 \cdot 10^{-5}$ cm²/s bestimmt.

Durch die Auswahl geeigneter Gegenelektroden (Cu_2S, Cu_5FeS_4) konnte eine galvanische Zelle aufgebaut werden, die sich über die Photointerkalation von Kupfer in Cu_3PS_4 laden ließ. Es zeigte sich, daß die Energieausbeute der Zelle vor allem durch die ionischen Transportprozesse beim Entladen eingeschränkt ist. Die für die Energieumwandlung benötigte Sperrschicht stellt für den Ionenstrom bei der Entladung im Dunkeln einen hohen Widerstand dar. Anhand kinetischer Messungen konnte nachgewiesen werden, daß die Diffusion der Kupferatome in der Elektrode durch lichtinduzierte elektronische Ladungsträger beeinflußt wird.

Als eine Lösungsmöglichkeit werden dünne mikroheterogene Elektrodenstrukturen und Membrane vorgeschlagen, bei denen Lade- und Entladereaktionen an unterschiedlich dotierten Grenzflächen ablaufen können.

Zur Entwicklung solcher Membrane, die als lichtbetriebene Ionenpumpen arbeiten, wurden protonenleitende Halbleiter untersucht. An polykristallinem, n-leitendem TiO_2 (B) mit einer Energielücke von 3 eV konnte die Photodeinterkalation von Protonen nachgewiesen werden. Dünne protonenleitende Schichten konnten mit dem halbleitenden Polymer Polyfurandiylvinylen hergestellt werden, dessen Energielücke zu 1.6 eV bestimmt wurde. Als elektronische Dunkelleitfähigkeit wurden 10^{-8} S gemessen, wobei die Aktivierungsenergie 0.41 eV beträgt. Der Absorptionskoeffizient beträgt für $h\nu = 1.6$ eV : $\alpha = 2 \cdot 10^5$ cm^{-1}. Die p-leitenden Elektroden erlauben die Photointerkalation von Protonen.

Aufgrund der bei einigen Materialien beobachteten Änderung der optischen Absorption infolge einer Photointerkalationsreaktion, wird eine Anordnung vorgestellt, mit der sich optische Information speichern und elektrisch wieder löschen läßt. Als ein Beispiel für eine solche Reaktion wird die Photointerkalation von Cu an dem p-leitenden Cu_6PS_5I ($E_g = 2.0 \pm 0.1$ eV) untersucht.

Zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurde ein Modell für Photointerkalationsreaktionen an gemischt leitenden Halbleiterelektroden entwickelt. Anhand des von W.Wagner eingeführten Enhancementfaktor für die Diffusion erklärt dieses Modell den auch an amorphen Halbleitern (a-Si, As_2Se_3) beobachteten Einfluß des Lichts auf die Bewegung von Atomen, die in das Material eindiffundieren.

Anhang

A.I. Photostrom-Spannungscharakteristik in der Näherung einer scharfen Reduktionszone

Die Diskussion der Photointerkalationsreaktion soll sich hier auf den Fall beschränken, daß eine scharfe Reduktionszone bei z=0 im Innern der Elektrode auftritt. Bis zu z=0 soll der Ionenstrom als reiner Diffusionsstrom behandelt werden, wobei der Diffusionskoeffizient D_i dann strenggenommen eine Funktion von z, der Lichtintensität und -wellenlänge ist. Auch die Diffusion der reduzierten Spezies von z=0 ins Volumen der Elektrode ist abhängig vom elektrischen Feld und der Belichtung, was aber ebenfalls nicht explizit berücksichtigt werden soll.

Die folgende Ableitung einer Beziehung für die Strom-Spannungscharakteristik einer PIC lehnt sich an die Rechnungen an, die von H. Reiss für die Photocharakteristik von regenerativen photoelektrochemischen Solarzellen durchgeführt wurden /6/.

Die Interkalationsreaktion und deren Rückreaktion kann als ein Ionentransfer durch die Phasengrenzfläche gekoppelt mit einer Elektron- bzw. Loch-Transferreaktion bei z=0 aufgefaßt werden.

Für die Transferraten r_- für das Leitungsband und r_+ für das Valenzband gelten die Randbedingungen

$$j_n(0) = r_- \quad (A1)$$

$$j_p(0) = r_+ \quad (A2)$$

wobei $j_n(0)$ und $j_p(0)$ die Elektronen- bzw. Löcherteilchenstromdichte an der Reduktionszone z=0 bezeichnen.

Die Rekombination in der Reduktionszone kann durch Addition einer Rekombinationsrate R auf der linken Seite berücksichtigt werden.

Die Raten r_+ und r_- setzen sich jeweils aus einem die Vorwärtsreaktion und einem die Rückreaktion beschreibenden Term zusammen.

Im Gleichgewicht erhalten wir nach einem Butler-Volmer-ähnlichen Ansatz für die Rückwärtstransferrate r°_{r+} über das Valenzband

$$r^\circ_{r+} = k_{r+} \exp(-E_r/kT)\, c^\circ_M\,(o)\, p_o(o) \quad (A3)$$

Der Faktor in der geschweiften Klammer bezeichnet eine spezifische Ratenkonstante mit der Aktivierungsenergie Er und dem Vorfaktor k_{r+}. $c_M^\circ(0)$ ist die Gleichgewichtskonzentration der reduzierten Spezies in der Reduktionszone. $p_o(0)$ ist die Gleichgewichtskonzentration der Löcher im Valenzband für die gilt:

$$p_o = N_{Ak} \exp(-qV_{so}/kT) \qquad (A4)$$

und

$$n_o p_o = n_{io}^2 \qquad (A5)$$

mit n_{io} = intrinsische elektronische Ladungsträgerkonzentration, N_{Ak} = Akzeptorkonzentration und $n_o(0)$ Gleichgewichtskonzentration der Elektronen. Für die Vorwärtstransferrate über das Valenzband ergibt sich:

$$r_{V+}^\circ = k_{V+} \exp(-E_V^+/kT)\ c_i^\circ(0)\ n_V^\circ(0) \qquad (A6)$$

Darin ist $c_i^\circ(0)$ die Gleichgewichtsionenkonzentration für z=0 und $n_V^\circ(0)$ die Gleichgewichtskonzentration der besetzten Zustände (Elektronen) im Valenzband.

Im Gleichgewicht sind die beiden Raten gleich und man kann eine Austauschstromdichte j_+ definieren:

$$j_+ = r_{r+}^\circ = r_{V+}^\circ = k_{V+} \exp(-E_V^+/kT)\ c_M^\circ(0)\ p_o(0) \qquad (A6)$$

Wenn die Grenzfläche nicht im Gleichgewicht ist, tritt entsprechend der zu für die Interkalation aufzubringenden freien Energie eine Überspannung $\eta = \Delta G/F$ auf, die sich zur Aktivierungsenergie addiert. Die Vorwärtstransferrate über das Leitungsband wird mit:

$$j_- = r_{V-}^\circ = r_{r-} = k_{V-} \exp(-E_V^-/kT)\ c_i^\circ(0)\ n_o(0) \qquad (A7)$$

dann zu:

$$r_{V-} = k_{V-} \exp(-(E_V^- - q\beta_-)/kT)\ c_i(0)\ n(0) = j_- \frac{c_i(0)\ n(0)}{c_i^\circ(0) n_o(0)} \exp(-\frac{q\eta\beta_-}{kT}) \qquad (A$$

wobei hier die entsprechenden Nichtgleichgewichtskonzentrationen einzusetzen sind. β_+ ist der Transferfaktor für die Vorwärtsreaktion ($\beta_+ \approx 1/2$).
Für die Rückreaktion ist der Transferfaktor $1-\beta_+$, so daß gilt:

$$r_{r-} = j_- c_M(0)/c_M^\circ \exp((1-\beta_+)\,\eta\, q/kT) \qquad (A9)$$

Insgesamt ergibt sich damit die Transferrate über das Leitungsband zu

$$r_- = r_{V-} - r_{r-} = j_- \left\{ \frac{n(0)}{n_o(0)} \cdot \frac{c_i(0)}{c_{io}(0)} \exp\left(-\frac{\beta_- \eta q}{kT}\right) - \frac{c_M(0)}{c_M^\circ(0)} \exp\left(\frac{(1-\beta_-)\eta q}{kT}\right) \right\} \quad \text{(A9)}$$

Analog für das Valenzband r_+

$$r_+ = j_+ \left\{ \frac{c_M(0)}{c_M^\circ(0)} \cdot \frac{p(0)}{p_o(0)} \exp\left(-\frac{\beta_+ \eta q}{kT}\right) - \frac{c_i(0)}{c_{io}(0)} \exp\left(-\frac{(1-\beta_+)\eta q}{kT}\right) \right\} \quad \text{(A10)}$$

Die Raten r_+ und r_- beschreiben die interne Redoxreaktion als einen aktivierten Prozeß. Nun ist aber auch der Ionentransfer durch die Halbleiter/Elektrolyt Phasengrenze und der Transport der Ionen bzw. der reduzierten Spezies ein aktivierter Prozeß. Die Aktivierungsenergien hierfür sind in E_r und E_V enthalten. E_V z.B. beschreibt also den gesamten Prozeß Ionentransfer + Transport + Reduktion. Die Feldabhängigkeit des Ionentransfers und -transports ist in der Modifikation der Aktivierungsenergie durch die äußere angelegte Spannung bzw. die Photospannung gegeben. Die Teilchenstromdichte j_i der Ionen ergibt sich als Diffusionsstrom aus der Konzentration c_{iel} im Elektrolyten und $c_i(0)$:

$$j_i = d_i \, (c_{iel} - c_i(0)) \quad \text{(A11)}$$

wobei d_i ein Transportkoeffizient ist, der sich in linearer Näherung aus dem Diffusionskoeffizienten D_i und dem Abstand 1 der Reduktionszone von der Phasengrenzfläche zu $d_i = D_i/1$ ergibt.

Für die Teilchenstromdichte j_M der reduzierten Spezies gilt analog

$$j_M = d_M \, (c_M(0) - c_M^\circ) \quad \text{(A12)}$$

wobei c_M° die homogene Konzentration der reduzierten Spezies im Volumen der Elektrode ist.

Für d_M gilt die Abschätzung $d_M = \tilde{D}_M/s$. Die Länge s des Diffusionsprofiles hängt von der Dauer t des Interkalationsvorganges ab

$$s = \sqrt{(D_M t)}$$

Im stationären Fall gilt mit der Elektrodenfläche A für den Strom I im äußeren Stromkreis

$$I = -qA\,j_i = -A\,j_M = -qA(r_+ - r_-) \qquad \text{(A13)}$$

Das Minuszeichen ergibt sich weil ein Transfer von positiven Ionen einen kathodischen Strom im äußeren Kreis bewirkt.
Hiermit lassen sich die Konzentrationen $c_M(0)$ und $c_i(0)$ und damit die Raten r_+ und r_- durch den äußeren Strom und ausdrücken:

$$r_- = j_- \left\{ \left(1 - \frac{I}{qAd_M c_M^\circ}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta_-)\eta q}{kT}\right) - \frac{n(0)}{n_\circ(0)} \left(1 + \frac{I}{qAd_i c_{i0}}\right) \exp\left(-\frac{\beta_- \eta q}{kT}\right) \right\} \qquad \text{A (14)}$$

$$r_+ = j_+ \left\{ \frac{p(0)}{p_\circ(0)} \left(1 - \frac{I}{qAd_M c_M^\circ}\right) \exp\left(-\frac{\beta_+ \eta q}{kT}\right) - \left(1 + \frac{I}{qAd_i c_{i0}}\right) \exp\left(-\frac{(1-\beta_+)\eta q}{kT}\right) \right\} \qquad \text{(A15)}$$

Die Abhängigkeit der Überspannung η von der Stromdichte ergibt sich aus (A13) durch Einsetzen von $c_M(0)$ als Funktion von I aus:

$$c_M(0) = c_M^\circ - I/qA \qquad \text{(A16)}$$

damit über (6):

$$\eta(I) = -kT \ln \frac{(c_{M\,max} - c_M^\circ)\,(c_M^\circ - I/qAd_M)}{(c_{M\,max} - c_M^\circ + I/qAd_M)\,c_M^\circ} - \frac{r}{c_{M\,max}} \cdot \frac{I}{qAd_M}$$

Wenn die Rekombination R Null ist, gilt für den Photostrom I andererseits

$$I = qA\,(j_p(0) - j_n(0)) \qquad \text{(A17)}$$

Damit läßt sich aus (A1) und (A2) die Photostrom-Spannungskurve bestimmen, wenn die Ladungsträgerdichten p(0) und n(0) bekannt sind. Diese lassen sich aus den Bewegungsgleichungen (27) und (28) für Elektronen und Löcher berechnen. Außerhalb haben die Elektronen eine Lebensdauer τ_n, sodaß sich eine Diffusionslänge $L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}$ ergibt. Innerhalb der Raumladungszone soll die Rekombination aufgrund des dort herrschenden Feldes vernachlässigt werden. Für den stationären Fall, wo alle Zeitableitungen verschwinden ergeben sich folgende Gleichungen und Randbedingungen. Der Stern bezeichnet Größen innerhalb der Raumladungszone.

Löcher:

$$j_p^*(z) = -D_p \left\{ \frac{dp^*}{dz} + \frac{q}{kT} \frac{dV_z}{dz} p^* \right\} \qquad 0 \le z \le W \qquad \text{(A18)}$$

$$-\frac{dj_p^*}{dz} + \phi_\circ \alpha e^{-\alpha z} = 0 \qquad 0 \le z \le W \qquad \text{(A19)}$$

$$j_p^*(W) = N_{Ak} \qquad z \ge W \qquad \text{(A20)}$$

$$j_p^*(0) = r_+ \qquad \text{(A21)}$$

Elektronen: $j_n^*(z) = -D_n \left\{ \frac{dn^*}{dz} + \frac{q}{kT} \cdot \frac{dV_s}{dz} n^* \right\}$ $\quad 0 \leq z \leq W$ (A22)

$$-\frac{dj_n}{dz} + \phi_0 \alpha e^{-\alpha z} + \frac{n_{i0}^2 / N_{AK} - n}{\tau_n} = 0 \qquad z > W \qquad (A23)$$

$$j_n(z) = -D_n \frac{dn}{dz} \qquad z > W \qquad (A24)$$

$$n^*(W) = n(W) \qquad (A25)$$

$$j_n^*(W) = j_n(W) \qquad (A26)$$

$$n(\infty) = n_{i0}^2 / N_{AK} \qquad (A27)$$

$$j_n^*(0) = r_- \qquad (A28)$$

Diese Gleichungen beschreiben das volle Randwertproblem in der Näherung einer scharfen Reduktionszone. Eine explizite Behandlung des Problems ist nur im Rahmen weiterer Näherungen möglich. Aus den Gleichungen (A18-19) u. (A22-24) und den Randbedingungen (A20-21) u. (A25-28) erhält man die Stromdichten $j_p(0)$ und $j_n(0)$ zu

$$j_p(0) = j_p^*(0) = -\frac{D_p N_{AK}}{S_1} - \phi_0 \left[1 - \frac{S_2}{S_1} \right] + \frac{D_p}{S_1} p(0) \exp\left(\frac{qV_s}{kT} \right) \qquad (A29)$$

$$j_n(0) = j_n^*(0) = -\frac{D_n n_{i0}^2}{N_{AK}(I_1 + L_n)} - \phi_0 \left[1 - \frac{I_2}{I_1 + L_n} \right] + \frac{\phi_0 e^{-\omega}}{(\alpha + \frac{1}{L_n})(I_1 + L_n)} + \frac{D_n n(0) \exp(-\frac{qV_s}{kT})}{I_1 + L_n} \qquad (A30)$$

Darin ist:

$$S_1 = \int_0^\omega \exp\left(\frac{qV_s(z)}{kT} \right) dz \quad , \quad S_2 = \int_0^\omega \exp\left\{ \frac{qV_s(z)}{kT} - \alpha z \right\} dz$$

$$I_1 = \int_0^\omega \exp\left(\frac{-qV_s(z)}{kT} \right) dz \quad , \quad I_2 = \int_0^\omega \exp\left\{ -\frac{qV_s(z)}{kT} - \alpha z \right.$$

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad , \quad V_s = V_{s0} + V_f$$

Über die Randbedingungen (A21) und (A23) mit (A14) und (A15) lassen sich die Ladungsträgerdichten n(0) und p(0) als Funktion von I ausdrücken und in (A17) einsetzen. Dies führt auf einen komplizierten Ausdruck für I, der im allgemeinen Fall nur numerisch ausgewertet werden kann:

$$p(0) = \frac{-\frac{D_p N_{Ak}}{S_1} - \phi_0\left[1-\frac{S_2}{S_1}\right] - j_+\left(1+\frac{I}{qAd_i c_{i0}}\right)\exp\left(-\frac{1-\beta_+}{kT}\eta q\right)}{\frac{j_+}{p_0}\left(1-\frac{I}{qAd_M c_M^0}\right)\exp\left(-\frac{\beta_+\eta q}{kT}\right) - \frac{D_p}{S_1}\exp\left(\frac{qV_s}{kT}\right)} \qquad (A31)$$

$$n(0) = \frac{\frac{-D_n n_{i0}^2}{N_{Ak}(I_1+L_n)} - \phi_0\left[1-\frac{I_2}{I_1+L_n}\right] + \frac{\phi_0 e^{-\alpha W}}{(\alpha+\frac{1}{L_n})(I_1+L_n)} + j_-\left(1-\frac{I}{qAd_M c_M^0}\right)\exp\left(-\frac{(1-\beta_-)\eta q}{kT}\right)}{\frac{j_-}{n_0}\left(1+\frac{I}{qAd_i c_{i0}}\right)\exp\left(-\frac{\beta_+\eta q}{kT}\right) - \frac{D_n\exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right)}{I_1+L_n}} \qquad (A32)$$

$$\frac{I}{A} = r_- - r_+ = j_-\left\{\frac{n(0)c_i(0)}{n_0(0)c_{i0}(0)}\exp\left(-\frac{\beta_-\eta q}{kT}\right) - \frac{c_M(0)}{c_M^0(0)}\exp\left(\frac{(1-\beta_-)\eta q}{kT}\right)\right\} -$$

$$- j_+\left\{\frac{c_M(0)\,p(0)}{c_M^0(0)\,p^0(0)}\exp\left(-\beta_+\frac{q\eta}{kT}\right) - \frac{c_i(0)}{c_{i0}(0)}\exp\left(\frac{(1-\beta_+)\eta q}{kT}\right)\right\}$$

$$\eta(I) = -kT\ln\frac{(c_{M\max}-c_M^0)\left(c_M^0-\frac{I}{qAd_M}\right)}{\left(c_{M\max}-c_M^0+\frac{I}{qAd_M}\right)} - \frac{r}{c_{M\max}}\frac{I}{qAd_M}$$

$$c_M(0) = c_M^0 - \frac{I}{qAd_M}$$

$$c_i(0) = c_{i0L} - I/qAd_i$$

Die Leerlaufphotospannung V_{ph} erhält man aus dem Gleichungssystem dadurch, daß man I=0 setzt. Da $\eta(I)$ für I=0 ebenfalls Null und j+ = j- ist, ist die V_{Ph} einer Photointerkalationszelle in dem Modell der scharfen Reduktionszone nicht explizit durch Parameter bestimmt, die spezifisch für den Interkalationsvorgang sind, wie d_M oder d_i. Die Leerlaufphotospannung ist aber eine Funktion des Interkalationsgrades θ, da über (18) V_{so} eine Funktion von θ ist und

$$V_s = V_{so} + V_f$$

Somit gilt für eine PIC in diesem Modell dieselbe Abhängigkeit der Leerlaufphotospannung von den Parametern wie Φ_o, W usw. wie bei einer regenerativen photoelektrochemischen Zelle. Nach Rechnungen von Reiss /6/ erhält man in der Näherung unendlich großer Austauschstromdichten für Halbleiter mit $E_g > 2$ eV eine logarithmische Abhängigkeit des Photopotentials V_f von der Lichtintensität Φ_o:

$$V_f = -V_{so} - \frac{q N_{Ak}}{2\varepsilon\varepsilon_o} \left| \ln \frac{k^* \Phi_o}{D_p \nu_{Ak}(1+L_n)} \right|^2 \qquad (A33)$$

wobei K* ein konstanter Faktor ist, der definiert ist über $I_L = K^* \exp(-qV_f/kT)$ Diese logarithmische Abhängigkeit des Photopotentials von der Lichtintensität I_L wurde experimentell für den Cu_3PS_4/Cu^+-Übergang gefunden (siehe Fig.17). V_f geht in den Sättigungswert $-V_{so}$ über, wenn das Argument des Logarithmus eins ist.

A.II. Tabellarische Übersicht über Elektrodenmaterialien für Photointerkalations- und Photodeinterkalationsreaktionen

Untenstehende Tabelle gibt einen Überblick über Materialien, an denen Photointerkalations- und Photodeinterkalationsreaktionen studiert wurden. Aufgeführt sind auch Materialien, an denen noch keine Photoreaktionen durchgeführt wurden, von denen aber bekannt ist, daß sie halbleitend und ionenleitend sind oder Fremdatome einbauen können.

Verbindung	Eg/eV	Leitungstyp	Elektrolyt	Ausgetauschte Spezies	Photoreaktion	Bemerkungen	Referenz
$ZrSe_2$	1.05-1.22	p	CH_3CN	Li	Photoint.	metall.d.Interk.	/3/
$HfSe_2$	1.13	n	CH_3CN	Na	Photodeint.	-- " --	/101/
HfS_2	1.96	n	CH_3CN	Cu	Photodeint.	kleine V_{ph}, x<0.4	/34/
$FePS_3$	1.5	p	CH_3CN	Li	photoint.	klein	n.publ.
InSe	2	p	CH_3CN	Cu	photoint.	----	/102/
InSe	2	n	?	Cu	photodeint.	----	n.publ.
Cu_3PS_4	2.3	p	CH_3CN	Cu	photoint.	diese Arbeit	---
Cu_3PSSe_3	1.8	p	---	--	---	Herst. beschrieben	/38/
Cu_3PSe_4	?	p	CH_3CN	Cu	photoint.	kleine V_{ph}	n.publ.
Cu_3VS_4	1.3	p	---	Li	Interk.	chemisch	/103/
Cu_6PS_7	?	p	CH_3CN	Cu	photoint.	kleine V_{ph}	n.publ.
Cu_6PS_5I	2.05	p	CH_3CN	Cu, Ag	photoint.	diese Arbeit	---
Ag_3SbS_4	?	p	CH_3CN	Ag	photoint.	polykrist.Proben	n.publ.
TiO_2(B)	3	n	H_2O	H	photodeint.	diese Arbeit	
V_2O_5	2.5	n	H_2O	H	"	"	
WO_3	2.5	n	H_2O	H	"	kleine V_{ph}	n.publ.
MoO_3	3.	n	H_2O	H	"	nicht stabil	n.publ.
$(CH)_x$	1.5	p	CH_3CN	ClO_4^-	photoint.	kleine V_{ph}	n.publ.
PFV	1.6	p	H_2O	H	"	diese Arbeit	
MoS_2	1.2	p,n	--	--	--	--	--
WS_2	1.2...1.6	p,n	--	--	--	--	--

LITERATURVERZEICHNIS

/1/ W.D. Wilson; R.L. Jones in "Intercalation chemistry", hrsg. M.S. Wittingham, A.J. Jacobson, Academic Press 1982

/2/ M.S. Wittingham, U.S.Patent 4,009,052

/3/ H. Tributsch, J. Appl. Phys.23, 61-71(1980)

/4/ G.Zundel in "Biophysik" hrsg. W.Hoppe, W.Lohmann, H.Markl, H.Ziegler; Springer 1977

/5/ S.R.Morrison, "Electrochemistry at Semiconductors and Metal Electrodes", Plenum Press New York, London 1980

/6/ H.Reiss, J.Electrochem. Soc.6,125,937(1980)

/7/ I.Shimizu, H.Sakuma, H.Kokado, E.Inone, Photographic Science and Engineering 4,16,291(1972)

/8/ Heywang, Müller, "Amorphe und polykristalline Halbleiter", Springer 1984

/9/ B.W.Faugham, R.S.Crandall, P.M.Heymann, RCA Rev.36,177(1975)

/10/ H.Tributsch, Solid State Ionics 9&10,41(1983)

/11/ R.Schöllhorn, Angew.Chem.92,1015 (1980)

/12/ Nicolis, G; Prigogine, I; Self-organization in nonequilibrium systems, John Wiley and sons, p.354ff (1977)

/13/ G.Alefeld, H.C.Bauer, P.Maier-Laxhuber, M.Rothmeyer, International Conference on Energy Storage, Brighton UK, D1 p.61-72 (1981)

/14/ G.Betz, Diplomarbeit, TU München 1982

/15/ Physics of Intercalation Compounds, ed.L.Pietronero, E.Tosatti, Springer Series in Solid-State Sciences, 1981

/16/ siehe /1/ Seite 19ff

/17/ M.Armand, These, Inst.Nat.Polytechnique de Grenoble, 1978

/18/ R.D.Armstrong, R.S.Bulmer, T.Dickinson, J.Solid State Chem. 8,219-228(1973)

/19/ Physics of Superionic conductors, hrsg. von M.B.Salamon, Springer Berlin, 1979

/20/ Rickert, H.D.Wiemhöfer, Solid State Ionics, 11, 257-258(1983)

/21/ B.B.Owens, G.Argue; Science 17, 308 (1967)

/22/ M.S.Wittingham, R.A.Huggins, J.chem.Phys.,34,414 (1971)

/23/ H.D.Kreuer, Diss. Univ.Stuttgart, 1982

/24/ C.Wagner, Z.Phys.Chem., 21,25 (1925)

/25/ A.Bard, A.Bocarsly, F.Fan, E.Walton, M.Wrighton, J.Am.Chem.Soc.105,36,71 (1981)

/26/ F.Lohmann, Z.Naturforsch.22a, 843 (1967)

/27/,/28/ H.Gerischer in "Solar Photoelectrolysis with Semiconductor Electrodes", B.D.Seraphin(Hrsg.), Top.Appl.Phys.(1979)

/29/ D.K.Campbell; A.R.Bishop; Phys.Rev.B 24,4859 (1981)

/30/ J.J.Langer, Appl.Phys.A 34,195-198(1984)

/31/ M.Aizawa, S.Watanabe, H.Shinohara, H.Shirakawa, Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Book of abstracts, Osaka 1984

/32/ Bonc-Bruevic, Kalasnikov, Halbleiterphysik, VEB Berlin 1982

/33/ B.G. Yacobi, F.W.Boswell, J.M.Corbett, J.Phys.C(Solid State Phys.)12,2189 (1979)

/34/ R.D.Rauh, R.A.Boudreau, M.E.Langmuir, T.L.Rose, M.A.Parker, A.N.Scoville (EIC Laboratories, Inc., Newton, Mass.), Investigation of Intercalated Compounds for Photoelectrochemical Energy Storage. Report for the U.S.Dept. of Energy under Contract DE - AC 03-76SF00098

/35/ F.R.Gamble, J.H.Osiecki, F.J.DiSalvo J.Chem.Phys.55,325 (1977)

/36/ S.Mrowec, Defects and diffusion in solids (Elsevier, Amsterdam, 1980)

/37/ siehe /27/

/38/ I.Marzik, A.K.Hsieh, K.Dwight, A.Wold, J.Solid State Chem.44,382(1982)

/39/ P.Toffoli et al. Bull.Soc.Fr.Mineral.Cristallogr.99,403 (1976)

/40/ H.Schäfer, Chemical Transport Reactions, Academic Press, 1964

/41/ S.Fiechter, Dissertation, Freiburg, 1984

/42/ T.A.Hindia, Yu.A.Valov, phys.stat.sol.(a) 30,K41 (1975)

/43/ H.Arribart, B.Sapoval, O.Gorochov, N.LeNagard, Solid State Communication, Vol.26, 435-439 (1978)

/44/ S.Fiechter, R.Boerner mündliche Mitteilung

/45/ J.K.Senne, B.Kratochvit, Anal.Chem.24, 79-82 (1971)

/46/ J.P.Desmarquet et al., J.Electroanal.Chem. 27, 101-108 (1970)

/47/ Geyer-Lippmann, Thesis, Freie Universität Berlin 1981

/48/ Hamann, Vielstich, Elektrochemie, Verlag Chemie Weinheim, 1981

/49/ J.I.Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, 1973

/50/ B.C.H.Steele in 'Superionic Conductors' hrsg. D.Mahan, L.Roth, S.47ff(1978)

/51/ H.J.Mathieu, H.Rickert Z.physik.Chem. NF.79, 315 (1972)

/52/ H.Rickert, H.D.Wiemhöfer, SSI 11, 257-268 (1983)

/53/ W.Weppner, R.Huggins, J.Electrochem.Soc.124,1569 (1977)

/54/ Busch, Schade, Vorlesungen über Festkörperphysik

/55/ H.Rickert, Solid Electrochemistry, Kap.2, Springer Berlin 1982

/56/ H.Goslowsky, Dissertation, TU Berlin, 1985

/57/ M.Fearheily, K.-J.Bachmann in Proceedings of Symposium on Materials and New Processing Technologies for Photovoltaics, ed. V.J.Kapur und J.Amick (ECS Publ. 8311, Princeton, 1983) p.469

/58/ Y.R.Hsiao, W.S.Chen, R.A.Michelsen, J.M.Stewart, V.Lowe, L.C.Olsen, A. Rothwarf; $CuInSe_2$/CdS Thin Film Solar Cell Development, Final Report, Boeing Aerospace Company, Seattle, WA, 1983

/59/ K.J.Bachmann, M.Fearheiley, Y.H.Shing, N.Tran, Appl.Phys.Lett.44(4), 1984

/60/ R.K.Clayton, Photosynthesis: Physical mechanism and chemical patterns, Cambridge University Press 1980

/61/ W.Stockenius, Acc.of chem.Res 13, 337 (1980)

/62/ Weaver, P.F. Solar Energy 24 (1979)

/63/ G.W.Murphy, M.F.Lemons, M.Springer, Solar Energy 28, 403 (1981)

/64/ M.Kunst, J.W.Warman, J.Phys.Chem.87,4093-4095 (1983)

/65/ P.Mitchell, J.Bioenergy 4,63 (1973)

/66/ F.de Körösy, E.Zeigerson, Israel J.Chem.9,483 (1971)

/67/ L.M.Dukya, T.M.Fyles, D.M.Wuitfield, Can.J.Chem.62,498 (1984)

/68/ H.Tributsch, in Structure and Bonding 49, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1982

/69/ A.F.Haught, Physics Consideration of Solar Energy Conversion UTC-Report UTRC-80-9

/70/ N.Weber, Energy Conversation 14,1,(1974)

/71/ R.Marchand, L.Brohan, M.Tournoux, Mat.Res.Bull.15,1129 (1980)

/72/ R.Schöllhorn, R.Kuhlmann, J.Besenhard; Mat.Res.Bull.11,83 (1976)

/72a/ G.Betz, H.Tributsch, R.Marchand, J.Appl.Electrochem.,14,315-322 (1984)

/73/ B.W.Faugham, R.S.Crandall, P.M.Heymann, RCA Rev.36,177 (1975)

/74/ R.Schumacher, Ber.Bunsenges.Phys.Chem.84,125 (1980)

/75/ L.Brohan, A.Verbaere, M.Tournoux, G.Demazeau, Mat.Res.Bull.17,355 (1982)

/76/ P.G.Dickens, M.F.Pye in "Intercalation Chemistry" siehe /1/

/77/ H.Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Salle Verlag Sauerländer, 1982

/78/ S.Etemad, A.J.Heeger, A.G.Mac Diarmid, Ann.Rev.Phys.Chem.33,443 (1982)

/79/ Th.Förster in F.Daniels,"Photochemistry in the Liquid and Solid States",J. Wiley and Sons New York (1960)

/80/ R.Bischof, E.Sommer, G.Betz, wird veröffentlicht

/81/ S.Etamad, A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid, Annual Review of Physical Chemistry 33, 1982

/82/ T.Tani et al Solid State Commun.33,499 (1980)

/83/ K.Fesser, A.R.Bishop, D.K.Campbell, Phys.Rev.B 27,4804 (1983)

/84/ Nippon Shashin Gakkaishi, 46(4), 299-305 (1984)

/85/ O.Inganaes, I.Lundstroem; J.Electrochem.Soc., 131(5),1129-32

/86/ B.Reichman, F.Fan, A.J.Bard; J.Electrochem.Soc., 127(2),333-8 (1980)

/87/ R.V.Pole et al.; Appl.Phys.Lett., 28(9),494-7 (1976)
/88/ M.Shizukuishi et al.; Jpn.J.Appl.Phys., 20(12),2359-63 (1981)
/89/ G.Betz, H.Tributsch, S.Fiechter, J.Electrochem.Soc., 131,640 (1984)
/90/ S.Fiechter, Diss., Freiburg 1982
/91/ Frenzel, Diss. Freiburg 1984
/92/ W.F.Kuhs, R.Nitsche, K.Scheunemann, Mater.Res.Bull.,11,1115 (1976)
/93/ W.F.Kuhs, Diss. Univers. Freiburg 1983
/94/ W.Känzig, Phys.Rev.Lett., 4,117 (1960)
/95/ T.Takahashi, O.Iamamoto, S.Yamada, S.Mayshi, J.Electrochem.Soc.126, 10,1654 (1979)
/96/ W.Konz, Diss. Universität Freiburg, 1983
/97/ K.Kaneto, G.Ishii, K.Joshino, Jpn.J.Appl.Phys. 24,5,L320-322 (1985)
/98/ V.G.Murakhovsky, W.van Gool, Solid State Ionics,14,159 (1984)
/99/ A.T.Fromhold, S.Coriell, J.Kruger; Journal of the Physical Society of Japan 6,34 (1973)
/100/ C.Wagner in "Atom Movements" p.153 American Society for Metals, Cleveland, Ohio (1951)
/101/ M.Abramovich, O.Gorochov, H.Tributsch, J.Electronal.Chem.
/102/ C.Levy-Clement, B.Theys, J.Electrochem. Soc.131,1300 (1984)
/103/ D.M.Schleich, M.Rosso, Solid State Ionics 5, 383-386 (1981)

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Tributsch danken, der mir dieses interessante und vielseitige Thema für die Dissertation überließ und mich in zahlreichen Diskussionen mit Ideen und Ratschlägen unterstützte, ohne dabei die Freiheit der Arbeit einzuschränken.

Herrn Dr. S. Fiechter sowie seinem Assistenten Herrn Mai möchte ich ganz herzlich danken für die tatkräftige Hilfe bei der Kristallzucht.

Herrn R. Bischof danke ich für die Bereitschaft, seine Erfahrungen über Herstellung von Polyfurandiylvinylen für die Arbeit zur Verfügung zu stellen, sowie für die unermüdliche Mitarbeit bei der Entwicklung halbleitender Polymere. In diesem Zusammenhang sei auch Frau Gerlinde Ehrentraut für Leitfähigkeitsmessungen an Polyfurandiylvinylen gedankt.

Herrn Dr. Jägermann danke ich für ESCA-Messungen an Cu_3PS_4 und Cu_6PS_5I, sowie für wichtige Diskussionsbeiträge. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den Herren Dr. Wetzel und Dr. Lewerenz für stimulierende Diskussionen im Umkreis des Themas dieser Arbeit.

Herrn Dr. Kühne möchte ich für die Entwicklung eines Computerprogramms zur Aufnahme von Photostromspektren danken.

Ganz besonders möchte ich mich für die stete Mithilfe von Herrn Jokisch bei der Arbeit im Labor bedanken.

Allen weiteren Mitarbeitern im Hahn-Meitner-Institut insbesondere in den mechanischen und elektronischen Werkstätten, sowie den Glasbläsern und den Damen vom Sekretariat S sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Nicht zuletzt bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung durch das Hahn-Meitner-Institut, ohne die ein Zustandekommen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Am 12.2.1955 wurde ich als Sohn von Heinrich und Theodolinde Betz, geb. Burkhardt, in Blaubeuren/Kreis Ulm geboren.
Von März 1962 bis April 1966 besuchte ich die Grundschule in Reutlingen, von der ich im April 1966 in das Friedrich-List-Gymnasium überwechselte. Im Juli 1974 legte ich dort die Reifeprüfung ab.
Von Juli 1974 bis September 1975 leistete ich Wehrdienst ab.
Im Oktober 1975 immatrikulierte ich mich an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen in den Fächern Physik und Philosophie.
1978 legte ich in Physik das Vordiplom ab und wechselte zur Technischen Universität München über.
Im Julil 1980 bestand ich die Diplomprüfung Physik.
Von September 1980 bis Februar 1982 fertigte ich im Institut für Festkörperphysik der TU München (Prof. Alefeld) die Diplomarbeit über Wärmeumwandlung und -speicherung mit Zeolith/Wassersystemen an.
Von Mai 1982 bis Oktober 1985 fertigte ich die vorliegende Arbeit unter der Anleitung von Prof. Tributsch am Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung an. Im Januar 1985 gründete ich als Geschäftsführer mit Mitarbeitern des Hahn-Meitner-Instituts die Firma Phoenicon Photoaktive Systeme GmbH, die sich mit der Herstellung von photoaktiven Materialien und der Entwicklung von mikrowellenoptischen Geräten zur Qualitätskontrolle von Halbleitersystemen befaßt.